

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ENSAYO DE PODER CALÓRICO,
VISCOSIDAD SAYBOLT Y CONTENIDO DE GOMAS EN CRUDO Y SUS
DERIVADOS EN EL ÁREA DE PETROLEOS DEL DPEC.**

**TESIS DE GRADO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO
QUÍMICO**

AUTOR: RICARDO DANIEL PÉREZ VILLACORTE

TUTOR: ING. CÉSAR ALVARADO C.

QUITO

2012

APROBACIÓN DEL TUTOR

En calidad de Tutor de la Tesis de Grado: “VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ENSAYO DE PODER CALÓRICO, VISCOSIDAD SAYBOLT Y CONTENIDO DE GOMAS EN CRUDO Y SUS DERIVADOS EN EL ÁREA DE PETROLEOS DEL DPEC” presentado y desarrollado por el señor: PÉREZ VILLACORTE RICARDO DANIEL, previo a la obtención del Título de Ingeniero Químico, considero que la Tesis de Grado reúne los requisitos necesarios.

En la ciudad de Quito, a los 28 días del mes de noviembre del 2012.



Ing. César Alvarado C.
PROFESOR TUTOR

AUTORIZACIÓN DE LA AUTORÍA INTELECTUAL

Yo, RICARDO DANIEL PÉREZ VILLACORTE en calidad de autor de la Tesis de Grado realizada sobre “VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ENSAYO DE PODER CALÓRICO, VISCOSIDAD SAYBOLT Y CONTENIDO DE GOMAS EN CRUDO Y SUS DERIVADOS EN EL ÁREA DE PETROLEOS DEL DPEC”, por la presente autorizo a la UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR, hacer uso de todos los contenidos que me pertenecen o de parte de los que contiene esta obra, con fines estrictamente académicos o de investigación.

Los derechos que como autor me corresponden, con excepción de la presente autorización, seguirán vigentes a mi favor, de conformidad con lo establecido en los artículos 5, 6, 8, 19 y demás pertinentes de la Ley de Propiedad Intelectual y su Reglamento.

Quito, 28 de noviembre de 2012



Ricardo Daniel Pérez Villacorte

C.C. 0401553151

daniel1987p@hotmail.com

DEDICATORIA

A Dios, por ser la fuerza que ha permitido llegar a mi objetivo y la voluntad para no detenerme.

A mi familia, y en especial a mi madre que ha sido el ejemplo de perseverancia y entrega.

AGRADECIMIENTO

A Dios, por ser la luz en mi camino.

A mi familia, por brindarme todo el apoyo y comprensión por estar en cada día de mi vida respaldándome.

A la Universidad Central del Ecuador y en especial a la Facultad de Ingeniería Química por la formación adquirida como Ingeniero Químico.

Al personal del Departamento de Petróleos, Energía y Contaminación por el apoyo en el desarrollo y culminación de este trabajo.

CONTENIDO

	pág.
PORTADA.....	i
APROBACIÓN DEL TUTOR.....	ii
APROBACIÓN DE LA AUTORÍA INTELECTUAL	iii
DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTO.....	v
CONTENIDO	vi
LISTA DE TABLAS.....	x
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE ANEXOS.....	xiii
RESUMEN.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
INTRODUCCIÓN	1
 1. TEORÍA	 3
1.1 Fundamentación teórica	3
1.1.1 Poder Calórico.....	3
1.1.2 Fundamento de la determinación de Poder calórico en una bomba calorimétrica.....	3
1.1.3 Viscosidad Saybolt..	4
1.1.4. Viscosidad Saybolt Universal SSU.....	5
1.1.5. Viscosidad Saybolt Furol SSF.....	5
1.1.6 Fundamento del método de Viscosidad Saybolt.....	5
1.1.7 Perdidas menores.....	5
1.1.8Tiempo de descarga de recipientes	6
1.1.9Contenido de Gomas	9
1.1.10 Evaporación	9
1.1.11El Petróleo.	9
1.1.12Derivados del Petróleo.....	10
1.1.12.1 Gasolina bruta.....	10
1.1.12.2 Gasolinas pesadas..	10
1.1.12.3 Kerex.....	10

1.1.12.4 Gas oil.....	10
1.1.12.5 Fuel oil.....	10
1.1.12.6 Aditivos.....	10
1.1.12.7 Gas licuado.....	10
1.1.12.8 Diesel.....	11
1.1.12.9 Asfalto.....	11
1.1.12.10 Gasolina de aviación.....	11
1.2 Muestreo de Petróleo y Derivados	11
 2. LA VALIDACIÓN	12
2.1 Validación	12
2.2 Esquema general del proceso de Validación.....	12
2.3 Extensión de la Validación.....	13
2.4 Planificación de la Validación.....	15
2.4.1 Personal.....	15
2.4.2 Equipos.....	15
2.4.3 Metodología.....	15
2.5 Parámetros de Validación.....	15
2.5.1 Exactitud.....	16
2.5.2 Precisión.....	16
2.5.3 Especificidad y selectividad.....	17
2.5.4 Linealidad.....	18
2.5.5 Intervalo de trabajo.....	18
2.5.6 Sensibilidad.....	19
2.5.7 Límite de detección.....	19
2.5.8 Límite de cuantificación.....	20
2.5.9 Robustez.....	20
2.5.10 Incertidumbre de los resultados	21
2.6 Ejecución de los estudios de Validación	21
2.7 Herramientas alternativas y adicionales para la Validación.....	21
2.7.1 Comparación de métodos.....	22
2.7.2 Programas interlaboratorios.....	22
2.8 Análisis ANOVA	22
 3. PARTE EXPERIMENTAL.....	28
3.1 Diseño de la experimentación por tipo de ensayo.....	28
3.1.1 Puesta a punto experimental.....	30

3.1.2 Elección de parámetros de Validación. Fijación de objetivos.....	32
3.1.3 Realización de los ensayos normalizados de acuerdo con el procedimiento interno	34
3.1.4 Datos experimentales.	38
4. CALCULOS	41
4.1 Tratamiento estadístico de los datos.....	41
4.1.1 Cálculos de precisión.....	41
4.2 Cálculo de los parámetros de Validación	45
4.2.1 Exactitud.	45
4.2.2 Estimación de la incertidumbre de medición de Poder Calórico Bruto	46
4.2.3 Estimación de la incertidumbre de la medición de Viscosidad Saybolt.....	54
4.2.4 Estimación de la incertidumbre de medición de Contenido de Gomas.....	61
4.3 Comparación de los parámetros de Validación calculados con los parámetros de Validación fijados.....	70
5. RESULTADOS	73
5.1 Resultados de la experimentación	73
5.1.1 Poder Calórico.....	73
5.1.2. Viscosidad Saybolt Universal.....	75
5.1.3 Viscosidad Saybolt Furol.	77
5.1.4 Contenido de Gomas Existentes.....	78
5.1.5 Contenido de Gomas No Lavadas.....	79
5.1.6 Contenido de Gomas Lavadas.....	81
5.2 Resultados de la intercomparación.....	82
5.2.1 Poder Calórico.....	82
5.2.2 Viscosidad Saybolt.	82
5.3 Declaración de los métodos validados	83
6. DISCUSIÓN	84
7. CONCLUSIONES	85
7.1 Poder Calórico.....	85
7.2 Viscosidad Saybolt.....	85
7.3 Contenido de Gomas	86
8. RECOMENDACIONES	87
CITAS BIBLIOGRÁFICAS	88

BIBLIOGRAFÍA.....	90
ANEXOS.....	92

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Extensión de la Validación de métodos de ensayo.....	13
Tabla 2. Características de desempeño a evaluar en base al tipo de ensayo	16
Tabla 3. Evaluación del límite de detección (LD).....	19
Tabla 4. Evaluación del límite de cuantificación (LQ)	20
Tabla 5. Análisis simple de la varianza	22
Tabla 6. Ecuaciones para el desarrollo del Análisis Anova	23
Tabla 7. Diseño experimental de Poder Calórico Superior	28
Tabla 8. Diseño experimental de Viscosidad Saybolt	29
Tabla 9. Diseño experimental de Contenido de Gomas	30
Tabla 10. Fijación de objetivos de Poder Calórico	32
Tabla 11. Fijación de objetivos de Viscosidad Saybolt Universal	33
Tabla 12. Viscosidad Saybolt Furol	33
Tabla 13. Contenido de Gomas	33
Tabla 14. Datos experimentales de Poder Calórico Superior.....	38
Tabla 15. Datos experimentales de Viscosidad Saybolt Universal	39
Tabla 16. Datos experimentales de Viscosidad Saybolt Furol	39
Tabla 17. Datos experimentales de Contenido de Gomas de Motor lavadas	40
Tabla 18. Datos experimentales de Contenido de Gomas de Motor no lavadas	40
Tabla 19. Datos experimentales de Contenido de Gomas de Avión Existentes.....	40
Tabla 20. Datos de Poder Calórico reportado por los analistas utilizado para el análisis ANOVA	41
Tabla 21. Valor Medio de las determinaciones de Poder Calórico Superior	41
Tabla 22. Tabulación de las varianzas de los datos de Poder Calórico Superior	42
Tabla 23. Comparación de parámetros de Poder Calórico Bruto	70
Tabla 24. Comparación de parámetros de Viscosidad Saybolt Universal.....	70
Tabla 25. Comparación de parámetros de Viscosidad Saybolt Furol	70
Tabla 26. Comparación de parámetros de Contenido de Gomas	71
Tabla 27. Resultados estadísticos de Poder Calórico Bruto para MR/AB/01/P	73
Tabla 28. Resultados estadísticos de Poder Calórico Bruto para MRI/B/02/P.....	74
Tabla 29. Resultados estadísticos de Poder Calórico Bruto para MRI/D/02/P	74

Tabla 30. Resultados estadísticos de Poder Calórico Bruto para MR/TMP/01/P	75
Tabla 31. Resultados estadísticos de Viscosidad Saybolt Universal para MRI/GL/01/P a 62°C ..	75
Tabla 32. Resultados estadísticos de Viscosidad Saybolt Universal para MRI/GL/01/P a 25°C ..	76
Tabla 33. Resultados estadísticos de Viscosidad Saybolt Universal para MRI/GL/01/P a 50°C ..	76
Tabla 34. Resultados estadísticos de Viscosidad Saybolt Furol para MRI/GP/01/P a 37.8°C	77
Tabla 35. Resultados estadísticos de Viscosidad Saybolt Furol para MRI/B/02/P A 50°C	77
Tabla 36. Resultados estadísticos del Contenido de Gomas Existentes para MRI/EJA1/01/P	78
Tabla 37. Resultados estadísticos del Contenido de Gomas Existentes para MRI/EJA5/01/P	78
Tabla 38. Resultados estadísticos del Contenido de Gomas Existentes para MRI/EJA10/01/P	79
Tabla 39. Resultados estadísticos del Contenido de Gomas Existentes para MRI/EGA1/01/P	79
Tabla 40. Resultados estadísticos del Contenido de Gomas Existentes para MRI/EGA4/01/P	80
Tabla 41. Resultados estadísticos del Contenido de Gomas Existentes para MRI/EGA8/01/P	80
Tabla 42. Resultados estadísticos del Contenido de Gomas Existentes para MRI/EGA4/01/P	81
Tabla 43. Resultados estadísticos del Contenido de Gomas Existentes para MRI/EGA4L/01/P ..	81
Tabla 44. Veracidad para los aceites normalizados S60 y S600 (Material de Referencia Certificado)	82
Tabla 45. Resultados de la intercomparación de Viscosidad Saybolt Furol	82
Tabla 46. Resultados de la intercomparación de Viscosidad Saybolt Universal.....	82

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Descarga de recipientes	6
Figura 2. Tanque cilíndrico vertical.	7
Figura 3. Procedimiento para la Validación de los métodos de ensayo de Poder Calórico, Viscosidad Saybolt y Contenido de Gomas.	25

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Declaración del método validado de Poder Calórico.....	93
Anexo B. Declaración del metodo validado de Viscosidad Saybolt.....	95
Anexo C.Declaración del metodo validado de Contenido De Gomas	99

VALIDACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ENSAYO DE PODER CALÓRICO, VISCOSIDAD SAYBOLT Y CONTENIDO DE GOMAS EN CRUDO Y SUS DERIVADOS EN EL ÁREA DE PETROLEOS DEL DPEC.

RESUMEN

Fueron validados los métodos de ensayo de Poder Calórico, Viscosidad Saybolt y Contenido de Gomas siguiendo los procedimientos normalizados dados por las normas ASTM D-240, D-88 y D-381 respectivamente.

Previa revisión de la documentación, se realizó el diseño experimental para cada método de ensayo en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad, estableciendo el alcance y el intervalo de trabajo de validación. Las variables que contribuyen en mayor grado a la incertidumbre del resultado de medida, se evaluaron mediante la puesta a punto experimental y se realizaron todos los ensayos siguiendo el procedimiento interno referido a las normas ASTM. Los resultados fueron analizados mediante el tratamiento estadístico ANOVA comparándolos con los criterios de aceptación de las normas ASTM, estableciendo los parámetros de desempeño del método como son: la selectividad/especificidad, repetibilidad, reproducibilidad, exactitud, incertidumbre con un nivel de confianza del 95% y el intervalo de trabajo. Este último fue evaluado para cada uno de los métodos: 26,358 a 49,036 MJ/kg para Poder Calórico Bruto, 30,2 a 316 SSF para Viscosidad Saybolt Furol, 45,2 a 208 SSU para Viscosidad Saybolt Universal, 1,0 a 10,8 mg/100 ml para Contenido de Goma Existente, 1,0 a 5,3 mg/100ml para Contenido de Goma Lavada y 1,0 a 8,1 mg/100ml para Contenido de Goma no lavada.

Los parámetros de validación confirman que se lleva a cabo correctamente los procedimientos pues cumplen los objetivos de validación, por lo que los métodos de ensayo pueden acreditarse conforme lo establece la norma ISO-17025.

PALABRAS CLAVES: /VALIDACIÓN/PODER CALÓRICO BRUTO/VISCOSIDAD SAYBOLT/CONTENIDO DE GOMAS/CONTROL DE CALIDAD/ MÉTODOS DE ENSAYO/HIDROCARBUROS/PETROLEO CRUDO/

**VALIDATION OF THE TEST METHODS OF CALORIC POWER, SAYBOLT
VISCOSITY AND GUM CONTENTS IN CRUDE AND THEIR DERIVED IN THE
AREA OF PETROLEUMS OF THE DPEC.**

ABSTRACT

They were validated the Test methods of Caloric Power, Saybolt Viscosity and GumContent following the normalized procedures given by ASTM D-240, D-88 and D-381 standards respectively.

Previous revision of the documentation, the experimental design was carried out for each Test method in repeatability and reproducibility-conditions and was established the scope and the interval of validation work. The variables that contribute in more grade to the uncertainty of the result were evaluated by setting to experimental point and they were carried out all the tests following the internal procedure referred to ASTM standards, the results were analyzed by theANOVA statistical treatment, and were established the performed parameters of the method, they are: the selectivity/ specificity , repeatability , reproducibility, accuracy, uncertainty with a level of confidence of 95% and the work interval. This last one it was evaluated for each one of the methods: from 26.358 to 49.036 MJ/kg for Gross Caloric Power, from 30.2 to 316 SSF for Saybolt Furol Viscosity, from 45.2 to 208 SSU for Saybolt Universal Viscosity, 1.0 to 10.8 mg/100 ml for Existent GumContent, 1.0 to 5.3 mg/100ml for Washed Gum Content and 1.0 to 8.1 mg/100ml for not washed Gum Content.

The parameters confirm that the procedures is carried out correctly because they complete the validation objectives, Then the Test methods can be subjected to the accreditation process as establishes it the norm ISO-17025.

KEY WORDS: /VALIDATION/GROSS CALORIC POWER /SAYBOLT VISCOSITY/CONTENT OF GUMS/QUALITY CONTROL/TEST METHODS/HYDROCARBONS/ CRUDE PETROLEUM/

INTRODUCCIÓN

Los laboratorios de ensayo y calibración garantizan la confiabilidad de los resultados que se reportan mediante la validación de los métodos de ensayo que posteriormente son acreditados por el Organismo de Acreditación Ecuatoriano OAE, siguiendo criterios de calidad que están establecidos por la norma ISO-17025.

El laboratorio de Petróleos del DPEC con el fin de demostrar calidad y competencia técnica ha implementado Sistemas de Gestión de Calidad que le permitan ofrecer servicios técnicos confiables a sus clientes y acreditarse mediante el OAE. La ampliación de la acreditación se realiza mediante la validación de nuevos métodos de ensayo, por lo que cada ensayo debe ser estudiado a fondo y cumplir con los requisitos técnicos y personal técnico calificado para la ejecución de dichos métodos. La validación permite confirmar que los requisitos para la buena ejecución del método se cumplen, y la documentación es evidencia objetiva de que se ha analizado los parámetros de desempeño del método, obteniendo con ello criterios de aceptación y rechazo para realizar controles de calidad, que permiten en función del tiempo demostrar que el método se lo realiza correctamente y que los resultados son confiables.

Los Parámetros de desempeño de los métodos permiten controlarlo y conocer el rango en donde la buena ejecución del procedimiento de ensayo reportaría resultados confiables siendo estos; la repetibilidad, la reproducibilidad, la exactitud y la incertidumbre como principales parámetros para métodos de cuantificación y que ya han sido anteriormente estudiados y normalizados como los que desarrolla la ASTM.

Los métodos de ensayo de Poder Calórico, Viscosidad Saybolt y Contenido de Gomas demandan gran cantidad de necesidad analítica es por eso que demostrar a los clientes que se tiene dominio y competencia en estos métodos es menester para que los resultados no generen algún tipo de desconfianza. El Poder Calórico como medida directa de la energía disponible de un combustible, la Viscosidad Saybolt como medida empírica de la viscosidad de un producto derivado del petróleo, y el contenido de goma como medida del material depositante y responsable de los daños de los sistemas mecánicos de los motores y turbinas, son parámetros que tienen relación directa con la producción y control de calidad de petróleo crudo y derivados, es por eso que los resultados que se obtengan de estas magnitudes dependerán las decisiones de alto o bajo impacto dentro de un proceso productivo o de investigación.

Siendo el Departamento de Petróleos, Energía y Contaminación un organismo que presta servicios, la validación de los métodos de Ensayo le permitirá garantizar competencia técnica del personal implantando un buen Sistema de Gestión de Calidad basado en la norma ISO-17025, lo que le permitirá ser competitivo no solo a nivel provincial, sino nacional, pues es vital garantizar la calidad de los ensayos, a fin de asegurar la satisfacción del cliente basado en la confianza que le genera un servicio excelente.

1. TEORÍA

1.1 Fundamentación Teórica

1.1.1 Poder Calórico. El poder calórico es la cantidad de energía que la unidad de masa de materia puede desprender al producirse una reacción química de oxidación.

El poder calórico expresa la energía máxima que puede liberar la unión química entre un combustible y el comburente y es igual a la energía que mantenía unidos los átomos en las moléculas de combustible, menos la energía utilizada en la formación de nuevas moléculas en las materias (generalmente gases) formadas en la combustión. La magnitud del poder calorífico puede variar según como se mida. Según la forma de medir se utiliza la expresión poder calorífico superior o calor de combustión total (abreviadamente, PCS) y poder calorífico inferior o calor de combustión neto (abreviadamente, PCI).

La mayoría de los combustibles usuales son compuestos de carbono e hidrógeno, que al arder se combinan con el oxígeno formando dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O) respectivamente. Cuando se investigó científicamente el proceso de la combustión, se consideró que para el buen funcionamiento de las calderas donde se producía, era necesario que los gases quemados salieran por el conducto de humos a una cierta temperatura mínima para generar el tiro térmico necesario para un buen funcionamiento. Esta temperatura está por encima de los $100\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que el agua producida no se condensa, y se pierde el calor latente o calor de cambio de estado, que para el agua es de 2261 kilojulios (540 kilocalorías) por kilogramo de agua, por lo que hubo necesidad de definir el poder calorífico inferior, para que las calderas tuvieran, aparentemente, unos rendimientos más alentadores.

Por ello, se usó la denominación poder calorífico superior para el calor verdaderamente producido en la reacción de combustión y poder calorífico inferior para el calor realmente aprovechable, el producido sin aprovechar la energía de la condensación del agua y otros procesos de pequeña importancia.[1]

1.1.2 Fundamento de la determinación de Poder calórico en una bomba calorimétrica. Para determinar el calor de combustión, se puede utilizar la bomba calorimétrica o calorímetro. Este consiste en un recipiente donde está contenida la muestra y donde se realiza la combustión (bomba). La bomba está sumergida en una cantidad conocida de agua.

El sistema completo está contenido en una chaqueta adiabática que impide que salga calor del sistema. Midiendo las diferencias de temperatura del agua antes y después de la combustión, es posible determinar el calor cedido por el combustible.

Se tiene que el sistema es adiabático, o sea $\Delta Q_{\text{sistema}}=0$

Entonces la diferencia entre el calor cedido por la bomba menos el calor absorbido por el resto del sistema es cero. (Conservación de la energía)

$$\Delta Q_{\text{ced}} - \Delta Q_{\text{abs}} = 0 \quad (1)$$

Se debe considerar que el calor es absorbido por la cantidad de agua y por el calorímetro en sí. Por lo general este calor absorbido por el calorímetro está previamente medido por lo que se trata de una cantidad conocida. Si consideramos además el calor cedido corresponde al calor de la combustión más el que produce el alambre de ignición y el hilo de algodón que provoca el estallido de la muestra, nos queda:

$$\Delta Q_{\text{comb}} + \Delta Q_{\text{alambre}} + \Delta Q_{\text{hilo}} - \Delta Q_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta Q_{\text{cal}} = 0 \quad (2)$$

Entonces el calor de combustión queda:

$$\Delta Q_{\text{comb}} = \Delta Q_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta Q_{\text{cal}} - \Delta Q_{\text{alambre}} - \Delta Q_{\text{hilo}} \quad (3)$$

Lo que se mide es la diferencia de temperatura del agua del recipiente ΔT . La ecuación queda:

$$\Delta Q_{\text{comb}} = C_{\text{H}_2\text{O}} T_f - T_i + \Delta Q_{\text{cal}} - \Delta Q_{\text{alambre}} - \Delta Q_{\text{hilo}} \quad (4)$$

Lo que necesitamos saber es la cantidad de calor producida por una cantidad conocida de combustible, por lo que debemos dividir por la masa de la muestra.

$$\Delta Q_{\text{comb}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} T_f - T_i + \Delta Q_{\text{cal}} - \Delta Q_{\text{ign}}}{m_{\text{muestra}}} \quad (5)$$

Por lo general estos cálculos están sujetos a factores de corrección que dependen por ejemplo de la cantidad de óxidos formados de Azufre y Nitrógeno. O la capacidad calórica del calorímetro. La forma alternativa de medir el calor de combustión es simplemente medir la diferencia de temperatura ΔT multiplicarla por una constante k que involucra a todos los factores, que se debe medir en forma experimental. Esto conviene debido a que se minimizan los errores. [2]

1.1.3 Viscosidad Saybolt. La viscosidad es una de las características más importantes de los hidrocarburos en los aspectos operacionales de producción, transporte, refinación y

petroquímica. La viscosidad, que indica la resistencia que opone el crudo al flujo interno, se obtiene por varios métodos y se le designa por varios valores de medición. El poise o centipoise (0,01 poise) se define como la fuerza requerida en dinas para mover un plano de un centímetro cuadrado de área, sobre otro de igual área y separado un centímetro de distancia entre sí y con el espacio relleno del líquido investigado, para obtener un desplazamiento de un centímetro en un segundo. La viscosidad de los crudos en el yacimiento puede tener 0,2 hasta más de 1.000 centipoise. Es muy importante el efecto de la temperatura sobre la viscosidad de los crudos, en el yacimiento o en la superficie, especialmente concerniente a crudos pesados y extrapesados.

La Viscosidad Universal Saybolt representa el tiempo en segundos para que un flujo de 60 centímetros cúbicos salga de un recipiente tubular por medio de un orificio, debidamente calibrado y dispuesto en el fondo del recipiente, el cual se ha mantenido a temperatura constante. [3]

1.1.4. Viscosidad Saybolt Universal SSU. Es el tiempo de flujo en segundos, de 60 cm³ de muestra a través de un orificio universal, calibrado a condiciones normalizadas. Se Utiliza para tiempos de flujo mayor o igual que 32 segundos.

1.1.5. Viscosidad Saybolt Furol SSF. Es el tiempo de flujo en segundos, de 60 cm³ de muestra, a través de un orificio furol, calibrado a condiciones normalizadas. Se utiliza para tiempos de flujo mayor o igual que 25 segundos.

1.1.6 Fundamento del método de Viscosidad Saybolt. La facilidad con que un fluido fluye a través de un orificio (Pérdida Menor) de diámetro pequeño es una indicación de su viscosidad (Para el viscosímetro Saybolt al mantener su diseño geométrico inalterable al igual que la temperatura de ensayo el tiempo de fluidez solo dependerá de la viscosidad y no de variables como carga hidrostática inicial, diámetro del orificio, coeficientes de carga, etc que es propio del Fenómeno del tiempo de descarga de recipientes). Éste es el principio sobre el cual está basado el viscosímetro de Saybolt. [4]

1.1.7 Pérdidas menores. En la mayor parte de los sistemas de flujo, la pérdida de energía primaria se debe a la fricción de conducto: Los demás tipos de pérdidas generalmente son pequeñas en comparación, y por consiguiente se hace referencia a ellas con pérdidas menores. Las pérdidas menores ocurren cuando hay un cambio en la sección cruzada de la trayectoria de flujo o en la dirección de flujo, o cuando la trayectoria de flujo se encuentra obstruida, como sucede con una válvula. La energía se pierde bajo estas condiciones debido a fenómenos físicos bastante complejos. La predicción teórica de la magnitud de estas pérdidas también es compleja, y por tanto, normalmente se usan los datos experimentales.

Las pérdidas de energía son proporcionales a la cabeza de velocidad del fluido al fluir éste alrededor de un codo, a través de una dilatación o contracción de la sección de flujo, o a través de una válvula. Los valores experimentales de pérdidas de energía generalmente se reportan en términos de un coeficiente de resistencia, K , de la siguiente forma:

$$h_L = K \frac{v^2}{2g} \quad (6)$$

En la ecuación, h_L es la pérdida menor, K , es el coeficiente de resistencia y v es la velocidad de flujo promedio en el conducto en la vecindad donde se presenta la menor pérdida menor. En algunos casos, puede haber más de una velocidad de flujo, como con las dilataciones o en las contracciones. Es de la mayor importancia que usted sepa que velocidad se debe utilizar con cada coeficiente de resistencia.

Si la cabeza de velocidad $v^2/2g$ de la ecuación se expresa en las unidades de metros, entonces la pérdida de energía h_L también estará en metros o en N, m/N de flujo de fluido. El coeficiente de resistencia no tiene unidades, pues representa una constante de proporcionalidad entre la pérdida de energía y la cabeza de velocidad. La magnitud de coeficiente de resistencia depende de la velocidad de flujo. [4]

1.1.8 Tiempo de descarga de recipientes. El vaciado de tanques y recipientes es un proceso en régimen no estacionario dado que tenemos una salida de masa del sistema a una velocidad variable que dependerá del nivel de líquido en el mismo. Al no haber ingreso de masas al tanque, esta descarga provocará un cambio en el contenido inicial del equipo, de modo que podemos plantear el balance general de masas y energía del sistema de la siguiente forma:

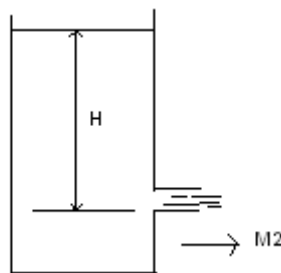


Figura 1. Descarga de recipientes

$$M_1 - M_2 = \frac{dM}{dT} \quad (7)$$

$$M_1 = 0 \rightarrow M_2 = -\frac{dM}{dT} \quad (8)$$

$$E_1 - E_2 = \frac{dE}{dT} \quad (9)$$

$$E_1 = 0 \rightarrow E_2 = -\frac{dE}{dT} \quad (10)$$

A partir de conocer las ecuaciones generales del proceso y asumiendo que los productos almacenados son líquidos, veremos cómo se calculan los tiempos de descarga para cada caso particular.

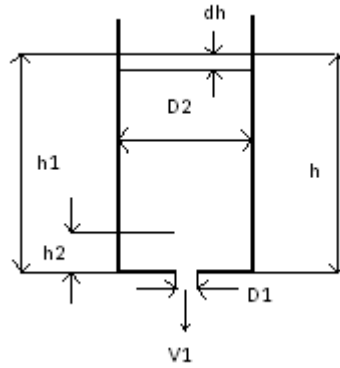


Figura 2. Tanque cilíndrico vertical.

Por la Ecuación de Bernoulli:

$$z_1 = z_2 + \frac{v_2^2}{2g} \quad (11)$$

$$H = z_1 - z_2 \quad (12)$$

$$v_2 = \sqrt{2g \cdot (z_1 - z_2)} = \sqrt{2gH} \quad (13)$$

Considerando las pérdidas, la velocidad real de descarga a través del orificio es:

$$v = C_v \sqrt{2gH} \quad (14)$$

Donde C_v es el coeficiente de velocidad

Área de la vena contracta: A_c

$$A_c = C_c A_o \quad (15)$$

Donde A_o es el área de la conexión de salida y C_c es el coeficiente de contracción

Caudal descargado:

$$Q = \frac{V}{t} = A_c \cdot v = C_d \cdot A_o \sqrt{2gh} \quad (16)$$

Donde V es el volumen descargado y C_d es el coeficiente de descarga.

Por otro lado tenemos que:

$$v = \frac{1}{A_c} \cdot \frac{V}{t} \quad (17)$$

Aplicando la ecuación de Bernoulli y la ecuación de continuidad a través de un orificio, tenemos:

$$\frac{dV}{dt} = C_d \cdot A_c \sqrt{2gH} \quad (18)$$

$$dV = C_d \cdot A_c \sqrt{2gH} dt \quad (19)$$

El volumen descargado también se puede expresar como:

$$dV = -AdH \quad (20)$$

Dónde:

A es la sección transversal del tanque supuesta constante

Igualando,

$$-AdH = C_d \cdot A_c \sqrt{2gH} dt \quad (21)$$

$$dt = -\frac{A}{A_o} \cdot \frac{dH}{C_d \sqrt{2gH}} \quad (22)$$

Siendo:

$$A = \frac{\pi D^2}{4} y \quad (23)$$

$$A_o = \frac{\pi d^2}{4} \quad (24)$$

Integrando entre los tiempos 0 y t y los niveles H0 y Hf, para áreas transversales constantes, tenemos:

$$t = \frac{2D^2 (\sqrt{H_o} - \sqrt{H_f})}{d^2 C_d \sqrt{2g}} \quad (25)$$

Dado que las dimensiones del equipo de viscosidad Saybolt son inalterables y la temperatura del baño se mantiene el tiempo de fluidez solo dependerá de la pérdida menor en cada orificio Universal y Furol y de la viscosidad relacionándose de esta manera el tiempo y la viscosidad por la resistencia al flujo que tiene cada sustancia. [5]

1.1.9 Contenido de Gomas. En presencia de oxígeno, los hidrocarburos tienen riesgo de sufrir, incluso a temperatura ambiente, un proceso de deterioro por oxidación que conduce a la formación de productos viscosos llamados corrientemente gomas. Estos pueden provocar diversos incidentes: bloqueo de membranas de bombas de alimentación del motor, obstrucción de los chicleros o de los inyectores, pegado de la válvula de aguja de la cubeta de nivel constante del carburador o incluso pegado (engomado) de los segmentos del pistón en su asiento. Se incorporan a las gasolinas ya en su formulación en las refinerías, aditivos antioxidantes del tipo alquil-p-difenilaminas o alquil-p-amino-fenoles en dosis de 10 a 20 ppm para evitar inconvenientes. No obstante, existen varios métodos de control para comprobar la calidad de los productos terminados desde este punto de vista. [6]

1.1.10 Evaporación. Fundamento del Método de Contenido de Gomas. La evaporación es un proceso físico que consiste en el pasaje lento y gradual de un estado líquido hacia un estado gaseoso, tras haber adquirido suficiente energía para vencer la tensión superficial. A diferencia de la ebullición, la evaporación se produce a cualquier temperatura, siendo más rápido cuanto más elevada aquélla. No es necesario que toda la masa alcance el punto de ebullición. Cuando existe un espacio libre encima de un líquido, una parte de sus moléculas está en forma gaseosa, al equilibrarse, la cantidad de materia gaseosa define la presión de vapor saturante, la cual no depende del volumen, pero varía según la naturaleza del líquido y la temperatura. Si la cantidad de gas es inferior a la presión de vapor saturante, una parte de las moléculas pasan de la fase líquida a la gaseosa: eso es la evaporación. Cuando la presión de vapor iguala a la atmosférica, se produce la ebullición. [7]

1.1.11 El Petróleo. El petróleo es una mezcla homogénea de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. También es conocido como petróleo crudo o simplemente crudo.

Es de origen fósil, fruto de la transformación de materia orgánica procedente de zooplancton y algas que, depositados en grandes cantidades en fondos anóxicos de mares o zonas lacustres del pasado geológico, fueron posteriormente enterrados bajo pesadas capas de sedimentos. La transformación química (craqueo natural) debida al calor y a la presión durante la diagénesis produce, en sucesivas etapas, desde betún a hidrocarburos cada vez más ligeros (líquidos y gaseosos).

Estos productos ascienden hacia la superficie, por su menor densidad, gracias a la porosidad de las rocas sedimentarias. Cuando se dan las circunstancias geológicas que impiden dicho ascenso (trampas petrolíferas como rocas impermeables, estructuras anticlinales, márgenes de diapiros salinos, etc.) se forman entonces los yacimientos petrolíferos. En condiciones normales es un líquido bituminoso que puede presentar gran variación en diversos parámetros como color y viscosidad (desde amarillentos y poco viscosos como la gasolina hasta líquidos negros tan viscosos que apenas fluyen), densidad (entre 0,75 g/ml y 0,95 g/ml), capacidad calorífica, etc. Estas variaciones se deben a la diversidad de concentraciones de los hidrocarburos que componen la mezcla. [8]

1.1.12 Derivados del Petróleo.

1.1.12.1 Gasolina bruta. Bencina o éter de petróleo compuesto de hidrocarburos del C3 al C8 y ciclo parafinas, destila a una temperatura media de 140° C. Se lo emplea como disolvente.

1.1.12.2 Gasolinas pesadas. Contiene hidrocarburos del C8 al C9, destila a una temperatura media de 160° C, se usa para el lavado de la ropa en seco, disolventes de pinturas, también se lo usa como combustible de motores pero luego de una nueva refinación.

1.1.12.3 Kerex. Se utiliza en estufas domésticas y en equipos industriales. Es el que comúnmente se llama "petróleo".

1.1.12.4 Gas oil. El gas oil tiene diferentes usos. Principalmente se lo usa para aportar energía en la producción de electricidad de manera que funciona como combustible en los motores Diesel, siendo este capaz de hacer funcionar camiones de carga, autos, autobuses, embarcaciones y todo tipo de maquinarias.

1.1.12.5 Fuel oil. Es un combustible pesado para hornos y calderas industriales.

1.1.12.6 Aditivos. Son compuestos químicos que, cuando se agregan a los aceites base, mejoran el rendimiento de los lubricantes, protegiéndolos del envejecimiento y permitiéndoles responder a todas las demandas del motor moderno.

1.1.12.7 Gas licuado. El Gas LP (gas licuado de petróleo) es un combustible limpio, eficiente y multipropósito. Actualmente, millones de personas en el mundo se sirven y dependen del Gas LP que brinda un amplio abanico de servicios de producción -no tan sólo en relación con sus hogares sino también para miles de aplicaciones en el campo de ganadería y la agricultura, en la industria y el transporte y en las actividades comerciales.

1.1.12.8 Diesel. De uso común en camiones y buses.

1.1.12.9 Asfalto. Se utilizan para la producción de asfalto y como material sellante en la industria de la construcción.

1.1.12.10 Gasolina de aviación. Para uso en aviones con motores de combustión interna. [9]

1.2 Muestreo de Petróleo y Derivados

Para Obtener muestras representativas de todos los lotes o flujos de Petróleo Crudo y derivados se utilizará los procedimientos referidos a la norma INEN-930.

2. LA VALIDACIÓN

2.1 Validación

La validación es la confirmación, a través del examen y el aporte de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto. [10]

2.2 Esquema general del proceso de Validación

2.2.1 Detección de la necesidad analítica.-Se establece, por la autoridad del laboratorio, la necesidad de satisfacción de una demanda analítica.

2.2.2 Método.-Selección del método.

2.2.3 Elaboración del borrador del procedimiento.-Teniendo en cuenta los aspectos formales de contenido.

2.2.4 “Puesta a punto” Se ajustan y afinan las distintas variables del método. En este apartado “se prueba” teniendo en cuenta los diversos parámetros de validación.

2.2.5 Elección de los parámetros de validación.-Teniendo en cuenta las guías aplicables y la experiencia obtenida en la puesta a punto.

2.2.6 Fijación de objetivos para los parámetros de validación.-Teniendo en cuenta la bibliografía aplicable y la experiencia obtenida en la puesta a punto.

2.2.7 Diseño experimental y estadístico.-Para la obtención de los parámetros elegidos, siguiendo el procedimiento.

2.2.8 Realización de los ensayos diseñados.-De acuerdo con el procedimiento (borrador). Evidencias registrables completas.

2.2.9 Tratamiento estadístico de los datos obtenidos.-Se obtienen los valores propios del laboratorio para los parámetros de validación.

¿Cumplen objetivos predefinidos?
 SI, Método validado, pasar a 2.2.10.
 NO, Analizar incumplimientos y buscar posibles causas
 ¿Se han encontrado posibles razones?
 SI, Corregir y volver a 2.2.7 / 2.2.8
 NO ¿Se pueden cambiar objetivos?
 SI, Cambiar y volver a 2.2.6
 NO Volver a 2.2.4

2.2.10 Elaboración de la documentación respectiva.

2.2.11 Aprobación del procedimiento y declaración de método validado.

2.2.12 Difundir / distribuir y archivar la documentación conjuntamente con los registros en forma ordenada.

2.2.13 Un procedimiento se considerará validado mientras no se produzcan cambios que impidan asegurar que se mantiene bajo control.[11]

2.3 Extensión de la Validación

La extensión de la validación debería ser determinada por el responsable calificado de manera confiable y científica. La siguiente tabla establece la extensión de las actividades de validación de acuerdo al método de ensayo a emplear por el laboratorio.

Tabla 1. Extensión de la Validación de métodos de ensayo

DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE ENSAYO	VALIDACIÓN REQUERIDA
Métodos normalizados publicados o métodos alternativos	Confirmación de las características de desempeño publicadas de acuerdo con el requisito del apartado 5.4.2 de la norma UNIT-ISO/IEC 17025 Puede requerirse validación solamente si se han hecho algunos cambios, de acuerdo con el requisito del apartado 5.4.4 de la norma UNIT-ISO/IEC 17025 para métodos no normalizados

Continuación Tabla 1

Método desarrollado por el laboratorio	Validación completa
Método publicado en la literatura científica sin ninguna información de desempeño	Validación completa
Métodos publicados en la literatura científica con información de desempeño	Confirmación de las características de desempeño publicadas, pero se requiere una validación más completa que la establecida por el apartado 5.4.5 de la norma UNITISO/IEC 17025
Cambios en la implementación de un método previamente validado – por ej.: cambios en el equipo, en los reactivos, en el ambiente del laboratorio o en el personal	La extensión de la validación variará para demostrar que los cambios no tienen un impacto significativo en las características de desempeño
Método normalizado publicado que se aplica a diferentes matrices, para diferentes rangos de concentración, para diferentes mensurandos o método normalizado publicado usado para un propósito similar pero condiciones diferentes	Se requiere validación y la extensión variará, por ej.: si se tiene propiedades similares a las de las matrices y de los mensurandos representativos
Método normalizado publicado no vigente o previamente validado que vuelve a usarse	Confirmación de las características de desempeño previamente establecidas
Ensayos ad hoc o especiales	La extensión de la validación está fijada por las circunstancias
Kits de ensayo comerciales – evaluados mediante ensayos colaborativos	Confirmación de las características de desempeño publicadas pero puede requerirse una validación completa si se efectúa cualquier cambio en el uso
Kits de ensayo comerciales cuya información de desempeño no está disponible, es incompleta o no es aplicable	Validación completa

Fuente: Directriz para Validación de métodos de ensayos [en línea]. Uruguay.2010 [Fecha de consulta: 19 de enero de 2012]. Disponible en www.organismouruguayodeacreditacion.org.p.7

2.4 Planificación de la Validación

2.4.1 Personal.El laboratorio debería designar a una persona en carácter de Responsable Calificado para la supervisión del trabajo y con la autoridad necesaria para tomar las decisiones apropiadas durante la realización de la validación.

El operador que lleva a cabo las actividades de validación debería ser competente en el área de estudio y necesitaría tener conocimiento suficiente sobre la matriz de ensayo en estudio.

2.4.2 Equipos.Los equipos empleados para las actividades de validación deben cumplir con las especificaciones pertinentes para el método de ensayo, funcionar correctamente y estar confirmados metrológicamente.

2.4.3 Metodología.En el desarrollo de las actividades de validación, se recomienda la secuencia dada en el Esquema general de validación que se explica en el literal 2.2

2.5 Parámetros de Validación

Es necesario considerar que las características o parámetros de desempeño que deberían evaluarse durante las actividades de validación varían de acuerdo con el tipo de método de ensayo con la finalidad de facilitar la decisión final de considerar el método como validado.

La totalidad de las características de desempeño que pueden ser evaluadas en una validación completa para un método de ensayo son las siguientes:

- Exactitud
- precisión (repetibilidad, reproducibilidad intermedia, reproducibilidad)
- especificidad
- selectividad
- linealidad
- intervalo de trabajo
- sensibilidad
- límite de detección
- límite de cuantificación
- robustez
- incertidumbre.

Para cada método de ensayo se seleccionará las características a evaluar. Se puede tomar como orientación la siguiente tabla:

Tabla 2. Características de desempeño a evaluar en base al tipo de ensayo

Característica	Tipo de ensayo			
	Cualitativo	Determinación de componentes mayores	Cuantitativo	Propiedades físicas
Exactitud		X	X	X
Precisión		X	X	X
Especificidad/ Selectividad	X	X	X	X
Robustez	X	X	X	X
Sensibilidad/linealidad/Intervalo de trabajo		X	X	X
Límite de detección	X		X	
Límite de cuantificación			X	

Fuente: Directriz para Validación de métodos de ensayos [en línea]. Uruguay.2010 [Fecha de consulta: 19 de enero de 2012].Disponible en www.organismouruguayodeacreditacion.org. p.10

2.5.1 Exactitud. Se define como la concordancia entre el resultado de un ensayo y el valor de referencia aceptado como convencionalmente verdadero. Las metodologías habitualmente utilizadas para evaluarla son, entre otras:

- Uso de materiales de referencia
- Participación en comparaciones interlaboratorios
- Realización de ensayo de recuperación.

La exactitud, cuando se aplica a una serie de resultados de ensayo, implica una combinación de componentes de errores aleatorios y sistemáticos. La exactitud se cuantifica con el sesgo que se define como la diferencia entre el valor más probable y el valor experimental. La determinación del sesgo con relación a los valores de referencia apropiados es importante en el establecimiento de la trazabilidad a los patrones reconocidos. Una forma de evaluar la exactitud del método es por medio del cálculo del error relativo, expresado en porcentaje.

2.5.2 Precisión. Precisión es un término general para evaluar la dispersión de resultados entre ensayos independientes, que son repetidos sobre una misma muestra, muestras semejantes o patrones, en condiciones definidas. Habitualmente se determina para circunstancias específicas de ensayo. En general se estudia mediante la repetibilidad, la reproducibilidad y la precisión intermedia, siendo usualmente expresadas por la desviación estándar.

Tanto la repetibilidad como la reproducibilidad son, generalmente, dependientes de la concentración del mensurando y, de este modo, deberían ser determinadas para diferentes concentraciones. En algunos casos debe establecerse la relación entre la precisión y la concentración del mensurando.

La repetibilidad es el grado de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas de un mismo mensurando, efectuadas bajo las mismas condiciones de ensayo, las cuales son:

- Mismo procedimiento de ensayo
- Mismo operador
- Mismo equipo usado bajo las mismas condiciones
- Mismo local
- Repeticiones efectuadas en un corto intervalo de tiempo.

La repetibilidad puede ser expresada cuantitativamente en términos de la característica de la dispersión de los resultados y puede ser determinada por medio del ensayo de patrones, material de referencia o adición a blanco en varias concentraciones en el intervalo de trabajo. Se sugieren 7 o más repeticiones para el cálculo de la desviación estándar para cada concentración, llamado desviación estándar de repetibilidad.

La reproducibilidad es el grado de concordancia entre los resultados de las mediciones de un mismo mensurando, efectuadas bajo condiciones variadas de ensayo. Es considerada importante cuando un laboratorio busca la verificación del desempeño de sus métodos en relación a los datos de validación obtenidos por medio de comparación interlaboratorios.

2.5.3 Especificidad y selectividad. Una muestra, de manera general, está constituida por los mensurandos, la matriz y otros componentes que pueden tener algún efecto en la medición, pero que no se desea cuantificar.

La especificidad y la selectividad están relacionadas con la detección. Un método que produce respuesta para un único mensurando es llamado específico. Un método que produce respuestas para varios mensurandos, pero que puede distinguir la respuesta de un mensurando de la de otros, es llamado selectivo. Las diferentes metodologías para evaluar la especificidad y la selectividad tratan de responder a la pregunta: ¿lo que se mide es lo que se piensa que se mide? Para poder diseñar la metodología de evaluación más apropiada es necesario comprender los diferentes mecanismos que causan interferencias cuando se determina el mensurando de interés. El método de ensayo puede tener diferentes desempeños debido a que los reactivos, la matriz u otros componentes alteran la sensibilidad del sensor que mide el mensurando de interés o

porque estos componentes afectan directamente a la respuesta. Al mismo tiempo pueden ocurrir errores constantes debido a interferencias y errores proporcionales debido al denominado efecto matriz. Las metodologías empleadas para evaluar la especificidad y la selectividad son:

- adición de patrón
- ensayo de múltiples componentes o
- cambios en el pretratamiento, la separación o la detección.

2.5.4 Linealidad. Es la capacidad de un método de ensayo de obtener resultados que sean directamente proporcionales a la concentración del mensurando dentro de un cierto intervalo de concentración.

La cuantificación requiere que se conozca la relación entre la respuesta y la concentración del mensurando.

La ecuación de la recta que relaciona a las dos variables es:

$$y = ax + b \quad (26)$$

Dónde:

y = respuesta

x = concentración

a = pendiente de la curva de calibración

b = intersección con el eje y, cuando x = 0.

La linealidad de un método puede observarse por el gráfico de los resultados de los ensayos en función de la concentración del mensurando o puede calcularse a partir de la ecuación de la regresión lineal, determinada por el método de los mínimos cuadrados. El coeficiente de correlación lineal es frecuentemente usado para indicar cuanto puede ser considerada adecuada la recta como modelo matemático.

2.5.5 Intervalo de trabajo. Para cualquier método cuantitativo, existe un intervalo de concentraciones del mensurando en el cual el método puede ser aplicado.

En el límite inferior del intervalo de concentración, los factores limitantes son los valores de los límites de detección y de cuantificación. En el límite superior, los factores limitantes dependen del sistema de respuesta del equipo de medición.

Dentro del intervalo de trabajo puede existir un intervalo de respuesta lineal y dentro de éste la respuesta de la señal tendrá una relación lineal con el mensurando. La extensión en este intervalo puede ser establecida durante la evaluación del intervalo de trabajo.

El intervalo lineal de trabajo de un método de ensayo es el intervalo entre los niveles inferior y superior de concentración del mensurando en el cual fue demostrado era posible la determinación con la precisión, exactitud y linealidad exigidas, bajo las condiciones especificadas para el ensayo. El intervalo lineal es definido como el intervalo de concentraciones en el cual la sensibilidad puede ser considerada constante y es normalmente expresada en las mismas unidades del resultado obtenido por el método de ensayo. Para efectuar la selección del intervalo de trabajo es necesario cubrir el intervalo de aplicación para el cual el ensayo va a ser usado. La concentración más probable de muestra debe, siempre que sea posible, situarse en el centro del intervalo de trabajo.

2.5.6 Sensibilidad. Es una característica que demuestra la variación de la respuesta en función de la concentración del mensurando. Puede ser expresada por la pendiente de la recta de regresión de calibración, y se determina simultáneamente con las metodologías para la evaluación de la linealidad. La sensibilidad depende de la naturaleza del mensurando y de la técnica de detección utilizada.

2.5.7 Límite de detección. Para la validación de un método de ensayo, es normalmente suficiente proporcionar una indicación del nivel en que la detección del mensurando puede realizarse. En general esto puede obtenerse a partir de la curva de calibración y corresponde con: “blanco + 3s” y “0 + 3s” (en la cual s es la desviación estándar). En la siguiente tabla se presentan las metodologías para las evaluaciones cuantitativas del límite de detección.

Tabla 3. Evaluación del límite de detección (LD)

Nº de Replicas	Matriz	Cálculos	Observaciones
≥ 7	Blanco de la muestra	LD = $\bar{X} + t s$ donde: \bar{X} = media de los valores de los blancos de la muestra; t es la abscisa de la distribución de Student, dependiente del tamaño de la muestra y del grado de confianza y, s = desviación estándar de los blancos de la muestra	La media y la desviación estándar de los blancos de la muestra son dependientes de la matriz. Válido solamente cuando los valores de los blancos presentan una desviación estándar diferente de cero.

Fuente: Directriz para Validación de métodos de ensayos [en línea]. Uruguay. 2010 [Fecha de consulta: 19 de enero de 2012]. Disponible en www.organismouruguayodeacreditacion.org. p.15

El LD para cada mensurando debe ser expresado en las unidades apropiadas, de acuerdo con lo establecido en el método de ensayo. Se debe identificar la matriz usada para evaluar el LD.

2.5.8 Límite de cuantificación. Para los ensayos cuantitativos es necesario asegurar que el método de ensayo informa resultados que sólo son atribuibles al mensurando. El límite de cuantificación (LQ) se toma como 10 veces la desviación estándar.

Algunas veces es también denominado “límite de determinación”. En la práctica, corresponde normalmente al patrón de calibración de menor concentración (excluido el blanco). Este límite, después de haber sido determinado, debe ser ensayado para averiguar si la exactitud y la precisión conseguidas son satisfactorias, a través del método de adiciones de concentraciones conocidas. La siguiente tabla presenta un resumen del método de determinación del límite de cuantificación.

Tabla 4. Evaluación del límite de cuantificación (LQ)

N ° Replicas	Matriz	Determinación
≥ 7	Blanco de la muestra	$LC = X + 10s$, donde: X = media de los valores de los blancos s = desviación estándar de los blancos

Fuente: Directriz para Validación de métodos de ensayos [en línea]. Uruguay.2010 [Fecha de consulta: 19 de enero de 2012]. Disponible en www.organismouruguayodeacreditacion.org. p.16

2.5.9 Robustez. La robustez evalúa la sensibilidad que el método de ensayo presenta a las pequeñas variaciones en las condiciones operativas. Un método se dice robusto si se revela prácticamente insensible a pequeñas variaciones que puedan ocurrir cuando éste está siendo ejecutado.

Para determinar la robustez de un método de ensayo, se puede recurrir al test de Youden. Se trata de un test que permite no sólo evaluar la robustez del método, sino también ordenar la influencia de cada una de las variaciones en los resultados finales, indicando cuál es el tipo de influencia de cada una de esas variaciones.

La siguiente tabla presenta un ejemplo de los efectos de las modificaciones en diversos factores de influencia. Para esto se realiza 8 ensayos separados para determinar los efectos de la variación de las 7 diferentes etapas, en el método de ensayo. Las 8 mediciones pueden ser realizadas en un orden aleatorio. [12]

2.5.10 Incertidumbre de los resultados. La incertidumbre de una medida es una estimación de la parte del resultado completo que caracteriza el intervalo de valores dentro del cual se encuentra el valor verdadero de cantidad medida (o mesurando). Todo ello, una vez efectuadas todas las correcciones correspondientes a los errores sistemáticos conocidos. [13]

Esto da lugar al conocido formato en que se debe expresar cualquier medida:

$$x = \bar{x} \pm I \quad (27)$$

Esto quiere decir que el valor verdadero de la medida efectuada (x) se encontrará, con una alta probabilidad, en el intervalo:

$$\bar{x} - I < x < (\bar{x} + I) \quad (28)$$

2.6 Ejecución de los estudios de Validación

Es esencial establecer criterios objetivos para la aceptación de un estudio de validación y luego llevar a cabo el mismo según una secuencia apropiada. Básicamente cada validación de un método de ensayo consta de cuatro etapas:

1. Especificación de los requisitos que debe cumplir el método de ensayo (por ejemplo: límite de detección <1 mg/L, intervalo lineal mayor a 2 órdenes de magnitud, incertidumbre de los resultados <20%).
2. Determinación de las características de desempeño del método de ensayo bajo las condiciones establecidas.
3. Comparación de los resultados obtenidos por las actividades de validación con los requisitos especificados.
4. Decisión sobre la aptitud del método de ensayo para el uso previsto.

2.7 Herramientas alternativas y adicionales para la Validación

En algunas oportunidades no es económica o técnicamente factible llevar a cabo los estudios de validación, por lo cual el laboratorio debe emplear herramientas alternativas y adicionales que le permitan demostrar que ha efectuado la confirmación de que los métodos empleados son aptos para el uso específico.

2.7.1 Comparación de métodos. Consiste en la comparación de los resultados obtenidos por un nuevo método con los conseguidos con un método de referencia.

El objetivo es estudiar el grado de proximidad de los resultados obtenidos por los dos métodos de ensayo. Los ensayos son efectuados por duplicado, utilizando los dos métodos de ensayo, por separado, sobre las mismas muestras, en un intervalo restringido de concentraciones o en todo el intervalo de concentraciones en que se pretende validar el método.

2.7.2 Programas interlaboratorios. La Guía ISO/IEC 43-Parte 1 distingue entre los usos de comparaciones interlaboratorios para ensayo de aptitud para la determinación del desempeño del laboratorio, como para otros propósitos tales como:

- establecer la eficacia y la comparabilidad de nuevos método de ensayo
- comprobar el desempeño de métodos establecidos
- determinar las características de desempeño de un método.

Los ensayos de colaboración son una forma especial de ensayo para evaluar el desempeño de un método en las condiciones normales de trabajo en varios laboratorios, por medio de ensayo de muestras homogéneas preparadas cuidadosamente. [14]

2.8 Análisis ANOVA

El estudio de la precisión se puede realizar calculando, a través del análisis simple de varianza (ANOVA de dos factores totalmente anidados homogéneos), las desviaciones estándar de repetibilidad (s_r) y de reproducibilidad (s_R) para cada uno de los niveles de ensayo.

Tabla 5. Análisis simple de la varianza

CADA NIVEL	Día				
Observaciones	1	2	3	4	5
1	L_{11}	L_{21}	L_{31}	L_{41}	L_{51}
2	L_{12}	L_{22}	L_{32}	L_{42}	L_{52}
3	L_{13}	L_{23}	L_{33}	L_{43}	L_{53}
4	L_{14}	L_{24}	L_{34}	L_{44}	L_{54}
5	L_{15}	L_{25}	L_{35}	L_{45}	L_{55}

Las medias de cada día están definidas por:

$$L_i = \frac{\sum_{j=1}^5 L_{ij}}{5} \quad (29)$$

La media general es:

$$L = \frac{\sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 L_{ij}}{25} = \frac{\sum_{i=1}^5 5L_i}{5} = \frac{\sum_{i=1}^5 L_i}{5} \quad (30)$$

Tabla 6. Ecuaciones para el desarrollo del Análisis Anova

Análisis simple de la varianza			
Origen de la varianza	Grados de libertad (ν)	Sumas de diferencias cuadráticas (SDC)	Diferencias cuadráticas medias (DCM = SDC/ν) (varianzas)
Entre grupos (Between)	$\nu_1 = 5-1=4$	$SDC_B = \sum_{i=1}^5 5(\bar{L}_i - \bar{L})^2$	$DCM_B = \frac{SDC_B}{4}$
Dentro del grupo (Within)	$\nu_2 = 25-5=20$	$SDC_W = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 (L_{ij} - \bar{L}_i)^2$	$DCM_W = \frac{SDC_W}{20}$
Total	$\nu = 25-1=24$ (= 4 + 20)	$SDC_T = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 (L_{ij} - \bar{L})^2$ (= $SDC_B + SDC_W$)	$DCM_T = \frac{SDC_T}{24}$

De acuerdo a ISO 5725 (UNE 82009):

La desviación estándar de repetibilidad (s_r) es

$$s_r = \sqrt{DCM_W} \quad (31)$$

La desviación estándar de reproducibilidad (s_R) es

$$s_R = \sqrt{s_r^2 + s_L^2} \quad (32)$$

Donde

$$s_L^2 = \frac{DCM_B - DCM_W}{5} \quad (33)$$

Siendo el denominador (5) igual al número de observaciones que se realizan cada día (en cada nivel) [cuando es el caso de un diseño experimental homogéneo de dos factores (totalmente anidados) (como el que se ha planteado)].

NOTA 6: Si, por efectos aleatorios, $s_L^2 < 0$, debe asumirse $s_L^2 = 0$ (normalmente debería cumplirse que $DCM_B > DCM_W$ y en caso contrario deberían existir razones que lo justificaran).

Las s_r y s_R del método estarán comprendidas entre el valor menor y el valor mayor de todas las desviaciones típicas calculadas (todos los niveles) (o CV. si se quiere presentar en términos relativos, que es más comparable).

Si el intervalo de trabajo del método es muy amplio, es razonable esperar que las s sean significativamente diferentes para cada punto de la función de respuesta del método, lo que nos obligaría a tomar decisiones relativas a la definición de su uso por tramos. (En algunos casos podría ser conveniente tratar de establecer si existe alguna relación funcional entre las s y los respectivos niveles de ensayo). [15]

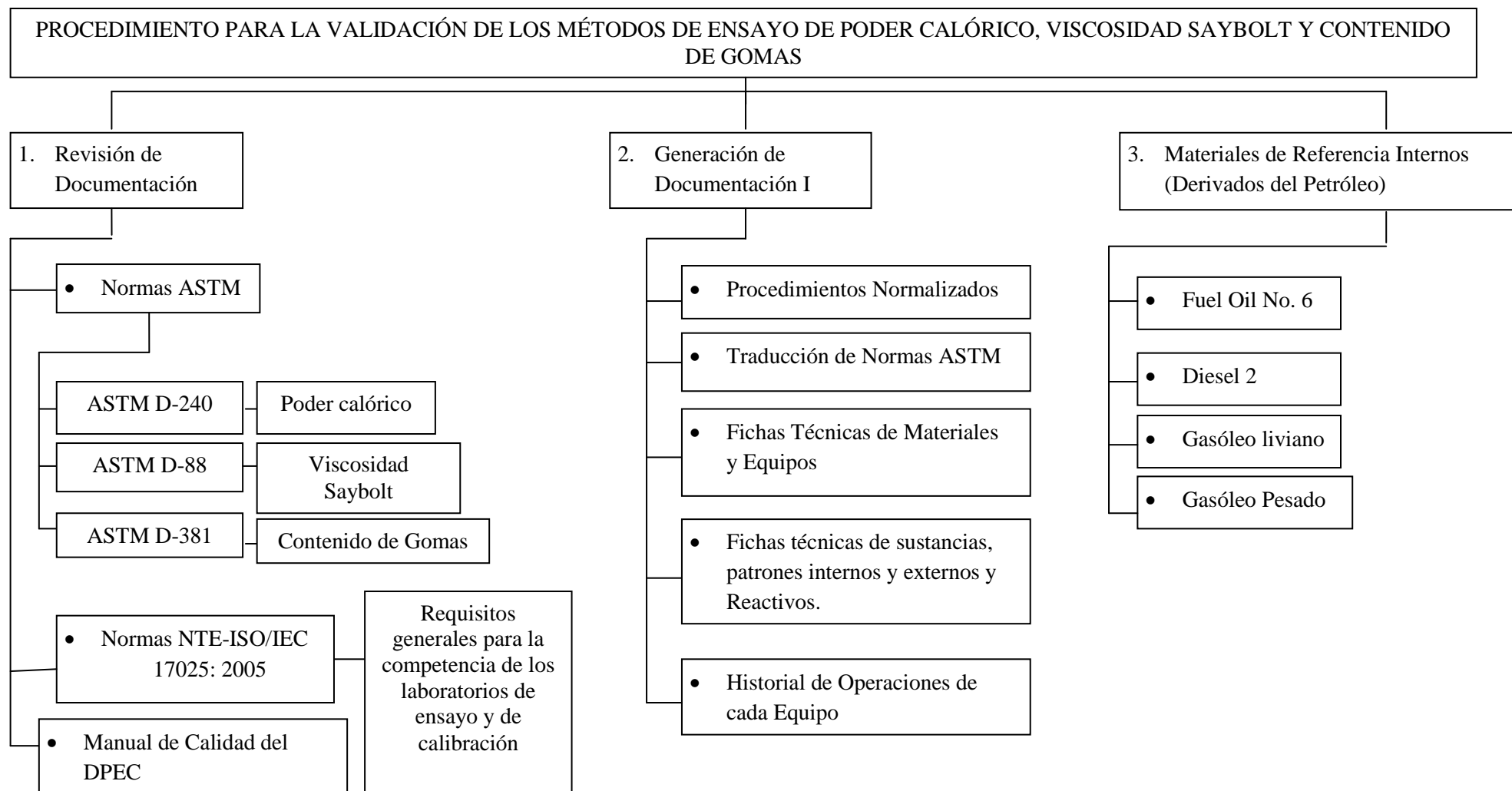


Figura 3. Procedimiento para la Validación de los Métodos de Ensayo de Poder Calórico, Viscosidad SayboltyContenido de Gomas.

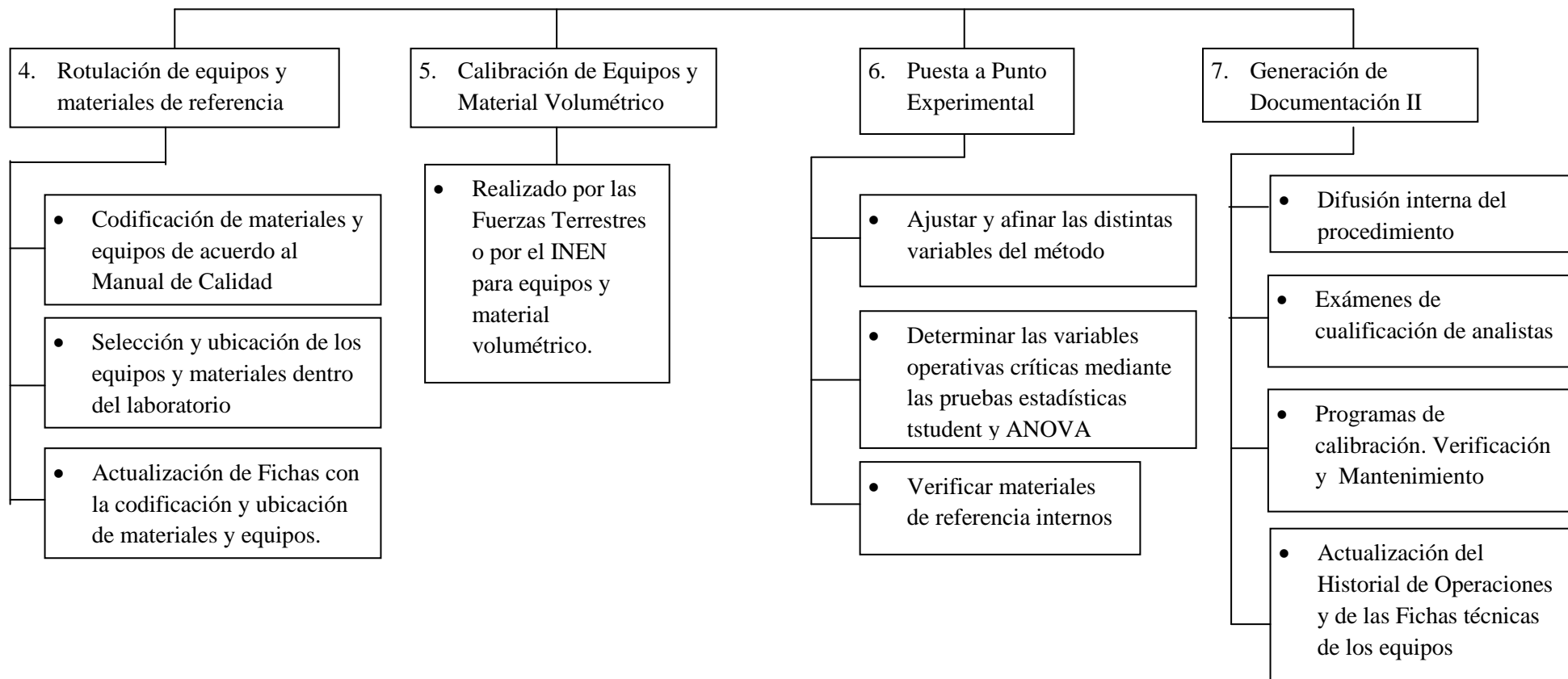


Figura 3. (Continuación). Procedimiento para la Validación de los métodos de ensayo de Poder Calórico, Viscosidad Saybolt y Contenido de Gomas.

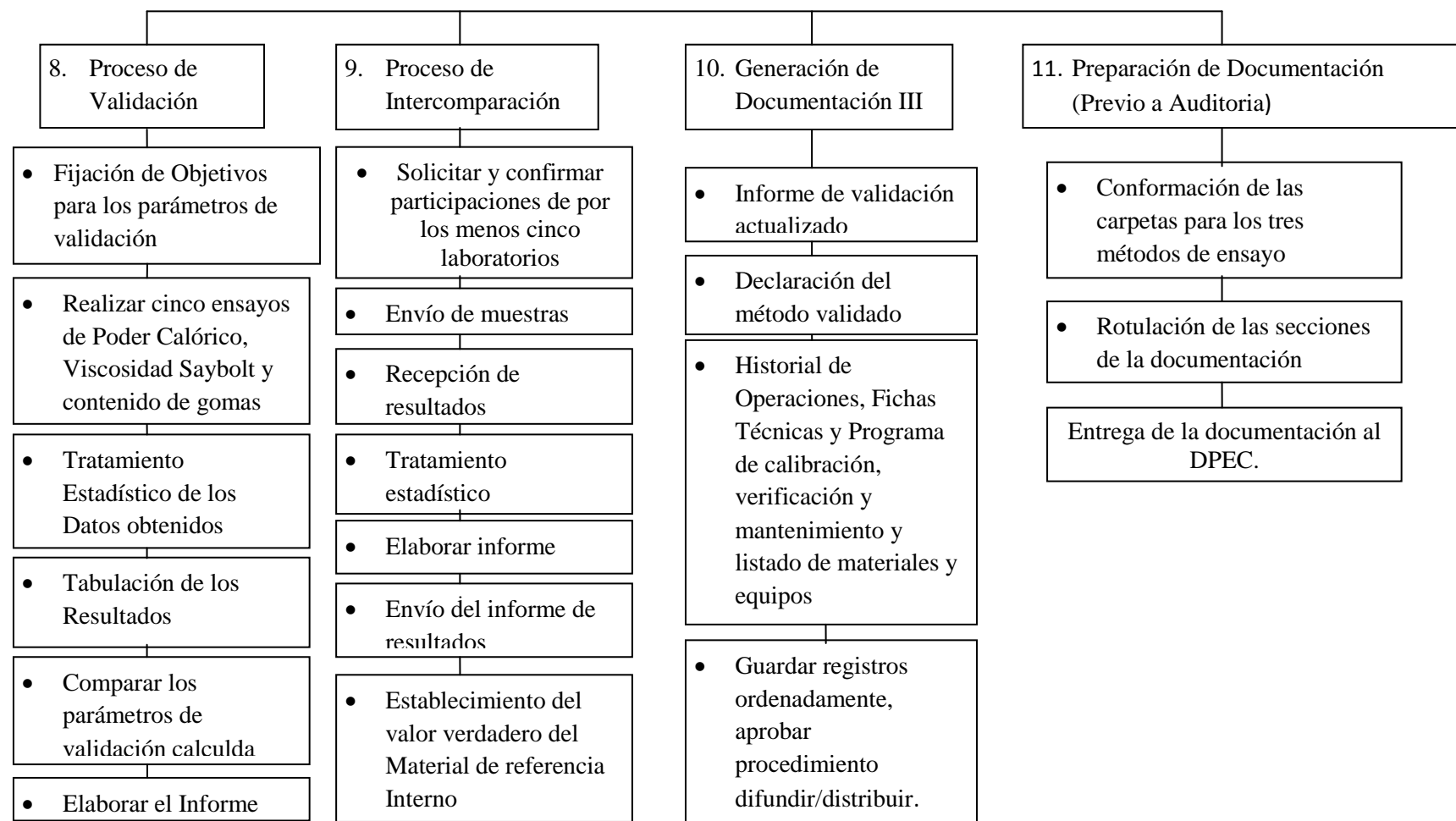


Figura 3 (Continuación). Procedimiento para la Validación de los métodos de ensayo de Poder Calórico, Viscosidad Saybolt y Contenido de Gomas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Diseño de la experimentación por tipo de ensayo

Tabla 7. Diseño experimental de Poder Calórico Superior

DISEÑO EXPERIMENTAL	<ul style="list-style-type: none">• Condiciones de Repetibilidad Determinación del Poder Calórico Bruto de cuatro niveles de esta propiedad, (Un Material de Referencia Certificado y tres Materiales de Referencia Internos) por quintuplicado en cada nivel• Condiciones de Reproducibilidad Determinación del Poder Calórico Bruto de cuatro niveles de esta propiedad, (Un material de referencia Certificado y tres Materiales de Referencia Internos) por quintuplicado en cinco días distintos.• Veracidad Determinación de la Veracidad (a partir de %Recuperación) tomando como valor verdadero la media de los datos de intercomparación, y como valor calculado a la media de medias de los datos de validación.
MUESTRAS	<p>Un material de referencia certificado</p> <p>Materiales de referencia internos a tres niveles de concentración:</p> <ul style="list-style-type: none">• Medio 1• Medio 2• Alto, Cercano al mayor valor del Intervalo de Trabajo fijado.
PROCESAMIENTO	<p>Se realizará el análisis estadístico con todo el conjunto de datos a cada nivel en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad.</p>

Tabla 8. Diseño experimental de Viscosidad Saybolt

<p>DISEÑO EXPERIMENTAL</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Condiciones de Repetibilidad Determinación de la Viscosidad Saybolt Universal y Furol a tres y dos Niveles respectivamente (Tres Materiales de Referencia Internos a diferentes temperaturas) por quintuplicado en cada nivel. • Condiciones de Reproducibilidad Determinación de la Viscosidad Saybolt Universal a tres y dos Niveles respectivamente (Tres Materiales de Referencia Internos a diferentes temperaturas) por quintuplicado en cada nivel en cinco días distintos. • Veracidad Determinación de la Veracidad (a partir del % Recuperación) tomando como valor verdadero la media de los datos de intercomparación, y como valor calculado la media de medias de los datos de Validación
<p>“MUESTRAS”</p>	<p>Materiales de referencia internos a tres niveles:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Bajo: Cercano al límite Inferior del Intervalo de Trabajo. • Medio: Cercano al medio del Intervalo de Trabajo, únicamente para Viscosidad Saybolt Universal. • Alto: Cercano al Límite Superior del Intervalo de Trabajo. <p>Material de referencia certificado: Se utilizará Material de Referencia Certificado a un nivel de concentración, tanto para viscosidad Saybolt Universal como para Viscosidad Saybolt Furol.</p>
<p>PROCESAMIENTO</p>	<p>Se realizara el análisis estadístico de todos los datos de la validación a cada nivel para Viscosidad Saybolt Universal y Furol en condiciones de Repetibilidad y Reproducibilidad.</p>

Tabla 9. Diseño experimental de Contenido de Gomas

<p>DISEÑO EXPERIMENTAL</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Condiciones de Repetibilidad Determinación del Contenido de Gomas No Lavadas, Lavadas y Existentes a tres, dos y tres niveles respectivamente (Tres Materiales de Referencia Internos) por triplicado en cada nivel. • Condiciones de Reproducibilidad Determinación del Contenido de Gomas No Lavadas, Lavadas y Existentes a tres, dos y tres niveles respectivamente (Tres Materiales de Referencia Internos) por quintuplicado en cada nivel en cinco días distintos. • Veracidad Determinación de la Veracidad (a partir del % Recuperación) tomando como valor verdadero la concentración a la cual se prepare el Material de Referencia Interno.
<p>MUESTRAS</p>	<p>Materiales de referencia internos a tres niveles:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Bajo: Cercano al límite Inferior del Intervalo de Trabajo. • Medio: Cercano al valor medio del Intervalo de Trabajo para gomas no lavadas, lavadas y gomas existentes de combustibles de Avión. • Alto: Cercano al valor Alto del Intervalo de Trabajo.
<p>PROCESAMIENTO</p>	<p>Se realizará el análisis estadístico de todos los datos de la validación para cada nivel de Contenido de Gomas no lavada, lavada y existente en condiciones de Repetibilidad y Reproducibilidad.</p>

3.1.1 Puesta a punto experimental.

Poder Calórico

- Determinación del equivalente energético (Capacidad calórica del sistema) del equipo con Acido Benzoico.
- Preparación y estandarización de la solución de Hidróxido de Sodio para titular la acidez del enjuague.

- Análisis de la masa de muestra a utilizarse para combustibles como crudo y derivados y se ha encontrado que se puede trabajar con cantidades entre 0.6 y 0.9 gramos de muestra, o si se conoce el valor aproximado del Poder Calórico se puede calcular la masa a utilizar haciendo uso de la Ecuación 5.3.3.1-1 del Procedimiento Normalizado PNE-DPEC-P-ASTM-D-240.
- Análisis del sistema operativo del equipo para poder realizar correcciones, ediciones y modificaciones de los informes y del sistema.
- Análisis del procedimiento adecuado para combustionar muestras volátiles y no volátiles para realizar un quemado total de la muestra.
- Se encontró la forma correcta de obtener el enjuague para no tener perdidas en el trasvase ni contaminación con el enjuague anterior.
- Análisis la influencia de la limpieza de la copa metálica ya que esto podría alterar el resultado si en ésta no se ha realizado una limpieza con un abrasivo y detergente.

Viscosidad Saybolt

- Calibración de los termómetros y las copas externamente
- Análisis de la carga normalizada y la forma de nivelarla para obtener datos repetibles y reproducibles.
- Análisis del efecto de la temperatura en la determinación encontrándose que es una variable muy significativa en la cuantificación de la viscosidad por lo que se regulará con la función “cal” del controlador de temperatura automático y se encontró que para muestras pesadas como el Fuel Oil es conveniente que se realice el ensayo a temperaturas igual o superiores a 50°C para que el flujo sea continuo.
- Se encontró la forma correcta de ajustar y retirar el corcho para que comience el flujo dado que es un punto crítico en la determinación de esta propiedad.
- Análisis de la homogeneidad de la muestra así como la separación de pequeñas partículas sólidas por medio de la filtración.
- Análisis de la limpieza del tubo de carga así como el orificio y la copa ya que esta debe ser minuciosa para que los valores no se alteren.
- Análisis de la incidencia de corrientes de aire en el ambiente, encontrándose que mueven el flujo y origina errores en el resultado.

Contenido de Gomas

- Calibración del termómetro y la probeta externamente.
- Verificación de las condiciones de funcionamiento para el uso del equipo con gasolinas de motor y combustibles de avión.

- Análisis de la manera de realizar la mejor limpieza de los vasos para eliminar interferencias por contaminación.
- Se encontró la mejor manera de manipular los vasos utilizando la pinza de los vasos de 100 ml y una pinza de acero inoxidable para realizar la extracción con normal heptano.
- Análisis de los periodos de tiempo de enfriamiento encontrándose que se debe tener hermeticidad en el recipiente de enfriamiento dado que el vapor de agua del ambiente condensa en la superficie de los vasos y modifica la masa.
- Investigación en el periodo de evaporación de chorro la forma más rápida de la colocación y la retirada de los vasos y los adaptadores cónicos para que los vasos se expongan a las mismas condiciones de ensayo y no se obtengan datos dispersos.
- Para la determinación de gomas a distintos niveles se preparó soluciones a distintos niveles de gasolina - asfalto y jet fuel-asfalto tratando de parecer la goma insoluble en heptano como asfaltenos y la parte soluble en heptano como maltenos y parafinas.
- Se encontró que en la extracción con normal heptano las gomas insolubles pueden ser removidas por acción mecánica originada por la agitación, por lo que esta parte deberá realizarse con leve agitación y desechando la solución permitiendo que las partículas sólidas sedimenten (Si se tuviera el caso de partículas removidas) y posterior a ello realizar el trasvase del extracto, si no se pudiera trasvasar todo el extracto por no perder material sólido se dejaría una pequeña cantidad de líquido y se colocaría sobre esto, una nueva cantidad de heptano realizando una nueva extracción con agitación, y se llevaría a secarse en el equipo por 7 minutos.

3.1.2 Elección de parámetros de Validación. Fijación de objetivos

Tabla 10. Fijación de objetivos de Poder Calórico

PARÁMETROS	OBJETIVO DE VALIDACIÓN
Selectividad/Especificidad	Determinación del Poder Calórico de hidrocarburos líquidos combustibles que van de la volatilidad de los destilados ligeros a la de los combustibles residuales.
Repetibilidad	Para no volátiles: $\leq 0,13$ MJ Para volátiles: $\leq 0,17$ MJ
Reproducibilidad	≤ 0.40 MJ
Veracidad	$90 < \%R < 110$
Incertidumbre	$U \leq 30\%$ (K=2) en todos los niveles
Intervalo de Trabajo	26-50 MJ/ kg

Tabla 11. Fijación de objetivos de Viscosidad Saybolt Universal

PARÁMETROS	OBJETIVO DE VALIDACIÓN
Selectividad/Especificidad	Determinación de la viscosidad Saybolt Universal de productos derivados del petróleo a temperaturas específicas entre los 21 y 99 ° C
Repetibilidad	$\leq 1\%$
Reproducibilidad	$\leq 2\%$
Veracidad	$90 < \%R < 110$
Incertidumbre	$U \leq 30\%$ (K=2) en todos los niveles
Intervalo de Trabajo	40-230 SSU

Tabla 12. Viscosidad Saybolt Furol

PARÁMETROS	OBJETIVO DE VALIDACIÓN
Selectividad/Especificidad	Determinación de la viscosidad Saybolt Furol de productos derivados del petróleo a temperaturas específicas entre los 21 y 99 ° C
Repetibilidad	$\leq 1\%$
Reproducibilidad	$\leq 2\%$
Veracidad	$90 < \%R < 110$
Incertidumbre	$U \leq 30\%$ (K=2) en todos los niveles
Intervalo de Trabajo	30-320 SSF

Tabla 13. Contenido de Gomas

PARÁMETROS	OBJETIVO DE VALIDACIÓN		
Selectividad/Especificidad	Determinación del contenido de goma existente de los combustibles de aviación, y el contenido de goma de gasolinas de motor y otros destilados volátiles en su forma acabada		
Repetibilidad	GOMA	NIVEL (mg/100mL)	REPETIBILIDAD (mg/100mL)
	EXISTENTE	1	0.8
		5	1.8

Continuación Tabla 13

Repetibilidad	EXISTENTE	10	3.1
	NO LAVADA	1	1.0
		4	1.7
		8	2.3
	LAVADA	1	1.3
		4	2.0
Reproducibilidad	GOMA	NIVEL (mg/100mL)	REPRODUCIBILIDAD (mg/100mL)
	EXISTENTE	1	3.2
		5	4.3
		10	5.7
	NO LAVADA	1	1.8
		4	3.4
		8	4.4
	LAVADA	1	2.5
		4	3.8
Veracidad	90 < %R < 110		
Incertidumbre	GOMA	INCERTIDUMBRE EXPANDIDA U,%	NIVEL
	EXISTENTE	75	BAJO
		30	MEDIO
		30	ALTO
	NO LAVADA	50	BAJO
		30	MEDIO
		25	ALTO
	LAVADA	70	BAJO
		50	ALTO
Intervalo de Trabajo	Gasolina de Turbina de Avión: 1 – 11 mg/ 100 ml Gasolina de Motor no Lavada: 1 – 10 mg/ 100 ml Gasolina de Motor lavada: 1 – 6 mg/ 100 ml		

3.1.3 Realización de los ensayos normalizados de acuerdo con el procedimiento interno. Para la realización de los ensayos con cada una de las muestras (Material de Referencia Interno y Material de referencia certificado), se procedió de la siguiente manera:

- Se seleccionó al equipo de analistas para realizar la validación del método de ensayo.
- Se difundió los procedimientos normalizados, instructivos y demás documentos al equipo asignado.
- Se calificó al grupo de técnicos mediante un examen teórico
- Se llevo a cabo los ensayos de acuerdo a los siguientes procedimientos:

Poder Calórico

- Preparar el equipo, la muestra y reactivos en base a lo que especifica el Procedimiento Normalizado de Ensayo PNE/DPEC/P/ D-240.
- Hacer un arreglo a manera de trenza con el hilo fusible en el alambre de ignición para muestras sólidas, muestras líquidas no volátiles y muestras líquidas volátiles.
- Verificar que haya contacto alambre, hilo y muestra.
- Colocar la tapa interna en el calorímetro poniendo el seguro en la cavidad del calorímetro y cerrar girando a la izquierda.
- Cerrar la tapa exterior del calorímetro.
- Pulsar el icono de empezar y confirmar el ID predeterminado de la prueba presionando “Si” o “No” para cambiar el nombre, confirmar la bomba 3 e introducir el peso del combustible auxiliar (si esta opción esta activa que corresponde al poder calórico de la cápsula o cualquier otro tipo de combustible auxiliar) y de la muestra y esperar hasta que la pantalla presente el informe de resultados.
- Pulsar efectuado e ir a “informe” presionar en el submenú “tipo de datos de ensayo” hasta que aparezca “solo determinación” y luego “seleccionar de la lista” ubicar el nombre de la prueba y pulsar editar para introducir correcciones de % de azufre en peso, Volumen de ácido en mL, y contenido de humedad en % peso.
- Recoger el enjuague en un erlenmeyer de 500 mL de la bolsa de enjuagues.
- Cargar la bureta de 50 mL con la solución de Hidróxido de Sodio 0.0866 mol/L hasta el cero.
- Colocar en el enjuague 5 gotas de rojo de metilo y valorar con la solución de Hidróxido de sodio 0.0866 mol/L hasta el viraje del indicador (rojo a amarillo).
- Introducir los mL de base consumida en la titulación yendo a “informe” luego a ”Tipo de Datos de Ensayo” y luego a “Seleccionar de la lista” y presionando en “Editar” en “Acido”
- Medir el porcentaje de azufre de la muestra con el equipo de azufre.
- Ingresar el valor de porcentaje de azufre en la Función “Azufre”
- Ingresar el porcentaje de agua de la muestra en peso en MAD.
- Reportar el valor de Poder Calórico Total.

Viscosidad Saybolt

- Preparar el equipo y la muestra en base a lo que especifica el Procedimiento Normalizado de Ensayo PNE/DPEC/P/ D-88
- Establecer y controlar la temperatura del baño, a la temperatura del baño seleccionada.
- Si la temperatura de ensayo seleccionado está por encima de la temperatura ambiente, la prueba puede acelerarse por el precalentamiento de la muestra en su recipiente original a no más de 1,7 ° C (3.0 ° F) por encima de la temperatura de prueba. Nunca precalentar cualquier muestra más de los 28 ° C (50 ° F) de su punto de inflamación, debido a que la volatilidad de la muestra generaría pérdidas que podrían alterar su composición.
- Atornillar el orificio en la punta del viscosímetro con la ayuda de la llave de los orificios Saybolt Universal y Furol.
- Insertar un tapón y ajustarlo girándolo. El tapón debe efectuar un cierre hermético a fin de evitar el escape de aire, que se evidencia por la ausencia de aceite sobre el tapón cuando este se lo separa del viscosímetro
- Filtrar el producto, a través de un tamiz de 150 μ m (Núm. 100) de tela metálica directamente en el viscosímetro hasta que su nivel se encuentre a 2 mm aproximadamente por encima del anillo de desborde.
- Tapar el tubo de carga y colocar el termómetro con soporte.
- Agitar con movimientos circulares en el plano horizontal la muestra hasta alcanzar la temperatura de ensayo.

NOTA 1: La temperatura de ensayo no se logra por inmersión de cuerpos calientes o fríos en el producto ya que dicho tratamiento térmico afecta al producto y la recisión del ensayo.

- Cuando la temperatura de la muestra sea igual a la temperatura de ensayo, durante un minuto de agitación continua, retirar el termómetro.

NOTA 2: Introducir el nivelador de carga en el anillo de desborde y retirar la muestra depositada en éste hasta que la muestra quede en enrase en el tubo de carga. En cada retirada del Nivelador de Carga se debe limpiar éste con guaípe.

- Verificar que la copa receptora este en la posición correcta. Retirar el corcho de su posición con la mano izquierda y poner simultáneamente en marcha el cronómetro con la mano derecha y sujetando la copa, detener el cronómetro cuando el menisco de la muestra alcance la marca de 60 ml del cuello de la copa receptora.
- Registrar el tiempo de flujo de la muestra.

Contenido de Gomas

- Preparar el equipo y la muestra en base a lo que especifica el Procedimiento Normalizado de Ensayo PNE/DPEC/P/ D-381
- Pesar la tara y los vasos de prueba en la balanza analítica con una precisión de 0.1 mg.
- Si la muestra contiene depósitos o materiales en suspensión, agitarla fuertemente y filtrarla a presión atmosférica en un embudo con placa filtrante. Tratar el filtrado y la muestra común como se describe en los pasos de 5.4.3. a 5.4.5.
- Colocar 50 ml de muestra en los vasos de prueba excepto la tara con la ayuda de una probeta con capacidad para 50 ml.
- Colocar los vasos de prueba llenos de muestra en el equipo de contenido de gomas y empezar el cronómetro en el instante de colocación del primer vaso, previamente ajustado a las condiciones de funcionamiento y conectar el adaptador cónico seguidamente a cada vaso colocado reduciendo esta operación al mínimo de tiempo si el medio vaporizador es aire.

NOTA 3: Si es vapor el que se usa como medio vaporizador dejar los vasos calentarse por 3 minutos sin éste y luego colocar los adaptadores cónicos.

- Centrar los adaptadores cónicos sobre la superficie del líquido, mantener la temperatura y el caudal y dejar evaporar la muestra de ensayo durante treinta minutos y luego apagar y cerrar la válvula del equipo.
- Retirar los adaptadores cónicos al final de la evaporación con la ayuda de guantes aislantes o pinzas.
- Retirar los vasos de prueba e introducirlos en el recipiente de enfriamiento. Colocar el recipiente de enfriamiento cerca de la balanza durante dos horas.
- Pesar los vasos de prueba y el recipiente-tara en la balanza analítica.
- Separar los vasos que tienen los residuos de gasolina de motor y los restantes se pueden lavar para volverse a utilizar.(véase la Nota 4)

NOTA 4: Los vasos que contengan una cantidad de goma inferior a 0.5mg/100 ml de solución no aplican los pasos posteriores.

- Añadir 25 ml de heptano a cada vaso que tiene los residuos de gasolina de motor y agitarlo suavemente durante 30 segundos. Dejar que la mezcla repose durante 10 minutos. Tratar la tara de la misma manera.
- Decantar y desechar la solución de heptano, teniendo cuidado de evitar la pérdida de cualquier residuo sólido.
- Repetir la extracción con una segunda porción de aproximadamente 25 ml de heptano.

Si, después de la segunda extracción, el extracto permanece coloreado, repita la extracción una tercera vez. No realizar más de tres extracciones.(véase Nota 5)

NOTA5: No se deben realizar más de tres extracciones ya que se puede remover la goma por acción mecánica.

- Poner los vasos, incluyendo la tara, en el baño de evaporación mantenido a 160 a 165 ° C y, sin sustituir los adaptadores cónicos, permitir a los vasos que se sequen durante cinco minutos.
- Retirar los vasos de prueba al final del periodo de secado e introducirlos al recipiente de enfriamiento durante dos horas.
- Pesar los vasos de prueba y el recipiente-tara.

3.1.4 Datos experimentales.

Tabla 14. Datos experimentales de Poder Calórico Superior

Muestra	Valor MJ/kg	Nivel de Poder Calórico, MJ/kg				
		Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 4	Analista 5
Acido benzoico MR/AB/01/P	26,4202	26,4023	26,4418	26,4409	26,3999	26,3943
		26,3847	26,4524	26,4152	26,4166	26,4465
		26,4274	26,4137	26,4201	26,3884	26,4174
		26,4251	26,4407	26,3949	26,3958	26,4109
		26,4178	26,4456	26,4472	26,4173	26,4472
Fuel Oil No. 6 MRI/B/02/P	42,4635	42,5276	42,4529	42,5917	42,448	42,3899
		42,4324	42,4622	42,446	42,4573	42,788
		42,5079	42,5049	42,4807	42,3967	42,4735
		42,4994	42,4694	42,4287	42,3704	42,2592
		42,459	42,3481	42,4447	42,4219	42,5258
Diesel 2 MRI/D2/02/P	45.7543	45,7129	45,6652	45,7376	45,7872	45,8155
		45,6763	45,7144	45,7286	45,7818	45,7536
		45,6832	45,7869	45,7539	45,6873	45,7952
		45,6639	45,7834	45,8218	45,7941	45,753
		45,8418	45,7353	45,7329	45,8054	45,8451
2,2,4 Trimetil-Pentano MRI/TMP/01/P	47.5064	47,5493	47,4138	47,6462	47.2817	47,3794
		47,3333	47,6754	47,2851	47.5466	47,6314
		47,6363	47,8099	47,6978	47.2181	47,5084
		47,3811	47,6294	47,4172	47.2673	47,3173
		47,6821	47,6389	47,8156	47.2394	47,6594

Tabla 15. Datos experimentales de Viscosidad Saybolt Universal

Muestra	Valor SSU	Nivel de Viscosidad Saybolt Universal, SSU				
		Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 4	Analista 5
Gasóleo Liviano a 62°C MRI/GL/01/P	47.4	47,5	47,7	47,1	47,4	47,6
		47,4	47,1	47,3	47,6	47,7
		47,3	47,7	47,2	47,3	47,2
		47,6	47,8	47,2	47,4	47,1
		47,5	47,8	47,4	47,6	47,3
Gasóleo Liviano a 25°C MRI/GL/01/P	115.4	115,5	115,3	115,3	115,4	115,4
		115,1	115	115,3	115,7	115,6
		115,6	115,4	115,6	115,8	115,2
		115,2	115,4	115,1	115,3	115,4
		115,2	115,5	115,3	115,5	115,3
Gasóleo Pesado a 50°C MRI/GP/01/P	194.4	191,7	193,5	193,5	195	193,5
		191,1	193,8	194,5	197,3	195,6
		195,9	196,8	193,8	193,5	195,5
		195,6	192,6	194,5	195,3	194,3
		196,4	193,8	194,8	193,7	194,6

Tabla 16. Datos experimentales de Viscosidad Saybolt Furol

Muestra	Valor SSF	Nivel de Viscosidad Saybolt Universal, SSF				
		Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 4	Analista 5
Gasóleo Pesado a 37.8 °C MRI/GP/01/P	37,7	38,2	37,5	37,8	37,9	37,7
		37,9	37,4	37,5	38,0	37,7
		38,2	37,5	37,6	37,4	37,6
		38,1	37,6	37,5	37,6	37,8
		38,1	37,7	37,7	37,4	37,9
Fuel Oil No. 6 a 50°C MRI/B/02/P	278	278	274	278	274	280
		276	282	286	279	279
		275	282	280	278	277
		275	278	277	279	279
		274	276	280	276	279

Tabla 17. Datos experimentales de Contenido de Gomas de lavadas

Muestra	Valor mg/100ml	Nivel de Contenido de Gomas Lavadas, mg/100ml				
		Analista 1	Analista 2	Analista3	Analista 4	Analista 5
Mezcla Gasolina de Motor-Asfalto MRI/EGA4/01/P	1,0	0,8	0,8	0,6	1,2	1,0
		1,0	1,0	1,2	0,8	0,8
		0,6	0,8	1,4	1,4	1,4
Mezcla Gasolina de Motor-Asfalto MRI/EGA4L/01/P	4,1	3,4	4,6	4,6	3,6	4,4
		4,4	3,6	5,0	3,6	4,8
		3,4	3,4	4,4	4,2	3,8

Tabla 18. Datos experimentales de Contenido de Gomas no lavadas

Muestra	Valor mg/100ml	Nivel de Contenido de Gomas No Lavadas, mg/100ml				
		Analista 1	Analista 2	Analista3	Analista 4	Analista 5
Mezcla Gasolina de Motor-Asfalto MRI/EGA1/01/P	1,1	0,8	1,4	0,8	1,4	1,0
		1,0	1,4	1,0	1,2	1,4
		1,0	1,2	1,0	0,8	0,8
Mezcla Gasolina de Motor-Asfalto MRI/EGA4/01/P	4,1	4,2	4,2	4,0	4,0	4,2
		4,2	4,0	4,6	4,2	3,8
		4,0	4,0	4,4	3,8	4,4
Mezcla Gasolina de Motor-Asfalto MRI/EGA8/01/P	7,6	7,6	7,4	7,6	9,4	8,4
		6,8	8,0	8,0	6,6	7,8
		7,2	7,0	7,8	7,0	7,2

Tabla 19. Datos experimentales de Contenido de Gomas Existentes

Muestra	Valor mg/100ml	Nivel de Viscosidad Saybolt Universal, mg/100ml				
		Analista 1	Analista 2	Analista3	Analista 4	Analista 5
Mezcla Jet fuel- Asfalto MRI/EJA1/01/P	1,0	0,6	1,6	0,6	1,4	1,2
		1,0	1,0	1,0	0,8	1,6
		0,8	1,4	0,8	1,0	0,8
Mezcla Jet fuel- Asfalto MRI/EJA5/01/P	5,0	5,8	5,2	5,4	5,6	4,2
		5,0	5,0	5,4	4,4	5,4
		5,0	4,4	4,6	4,6	4,8
Mezcla Jet fuel- Asfalto MRI/EJA10/01/P	9,5	9,6	10	8,4	9,4	8,6
		10,4	9,8	9	8,8	9,6
		9,8	10	8,8	10,2	9,8

4. CALCULOS

4.1 Tratamiento estadístico de los datos

4.1.1 Cálculos de precisión. Para la determinación de la precisión de cada uno de los métodos de ensayo, se utilizará el análisis simple de varianza ANOVA, con el cual se obtendrá la repetibilidad S_r y la reproducibilidad S_R en cada uno de los niveles de cada método permitiendo la comparación con los criterios de repetibilidad y reproducibilidad normados para demostrar que el método se desarrolla correctamente. A continuación se demostrará el cálculo modelo de precisión utilizando la muestra MR/AB/01/P para Poder Calórico Bruto.

Tabla 20. Datos de Poder Calórico reportado por los analistas utilizado para el análisis ANOVA

Determinación	Analista 1 MJ/kg	Analista 2 MJ/kg	Analista 3 MJ/kg	Analista 4 MJ/kg	Analista 5 MJ/kg
1	26,4023	26,4418	26,4409	26,3999	26,3943
2	26,3847	26,4524	26,4152	26,4166	26,4465
3	26,4274	26,4137	26,4201	26,3884	26,4174
4	26,4251	26,4407	26,3949	26,3958	26,4109
5	26,4178	26,4456	26,4472	26,4173	26,4472

Tabla 21. Valor medio de las determinaciones de Poder Calórico Superior

Determinación	Analista 1 MJ/kg	Analista 2 MJ/kg	Analista 3 MJ/kg	Analista 4 MJ/kg	Analista 5 MJ/kg
1	26,4023	26,4418	26,4409	26,3999	26,3943
2	26,3847	26,4524	26,4152	26,4166	26,4465
3	26,4274	26,4137	26,4201	26,3884	26,4174
4	26,4251	26,4407	26,3949	26,3958	26,4109
5	26,4178	26,4456	26,4472	26,4173	26,4472
SUMATORIA	132,0573	132,1942	132,1183	132,0180	132,1163
MEDIA	26,4115	26,4388	26,4237	26,4036	26,4233

a) Cálculo del valor medio de las determinaciones (Se utilizan los datos reportados en la Tabla 20)

Aplicando la Ec. 29, se tiene:

$$L_i = \frac{\sum_{j=1}^5 L_{ij}}{5}$$

$$L_1 = \frac{26.4023 + 26.3847 + 26.4274 + 26.4251 + 26.4178}{5} \text{ MJ/kg}$$

$$L_1 = 26.4115 \text{ MJ/kg}$$

b) Cálculo de la media de las medias (Se utilizan los datos reportados en la Tabla 21)

$$L = \frac{\sum_{j=1}^5 L_1}{5} \quad (34)$$

$$L = \frac{26.4115 + 26.4388 + 26.4237 + 26.4036 + 26.4233}{5} \text{ MJ/kg}$$

$$L = 26.4202 \text{ MJ/kg}$$

c) Cálculo de la varianza (Se utilizan los datos reportados en la Tabla 20)

$$V = \frac{\sum_{j=1}^5 (L_{ij} - L_1)^2}{\text{número de determinaciones} - 1} \quad (35)$$

$$V = 0,00032008(\text{MJ/kg})^2$$

Tabla 22. Tabulación de las varianzas de los datos de Poder Calórico Superior

Determinación	Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 4	Analista 5
1	26,4023	26,4418	26,4409	26,3999	26,3943
2	26,3847	26,4524	26,4152	26,4166	26,4465
3	26,4274	26,4137	26,4201	26,3884	26,4174
4	26,4251	26,4407	26,3949	26,3958	26,4109
5	26,4178	26,4456	26,4472	26,4173	26,4472
Sumatorias de Diferencias al Cuadrado	1.28×10^{-3}	8.74×10^{-4}	1.76×10^{-3}	6.62×10^{-4}	2.14×10^{-3}
Varianza	3.20×10^{-4}	2.18×10^{-4}	4.41×10^{-4}	1.66×10^{-4}	5.35×10^{-4}

d) Cálculo de la sumatoria de diferencias dentro de grupos “SDC_w” (Se utilizan los datos reportados en la tabla 21)

$$SDC_w = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 (L_{ij} - L_1)^2 \quad (36)$$

$$SDC_w = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 \text{Sumatoria de diferencias al cuadrado}$$

$$SDC_w = \sum_{i=1}^5 (1.2803 \times 10^{-4} + 8.7381 \times 10^{-4} + 1.7627 \times 10^{-4} + 6.6226 \times 10^{-4} + 2.1390 \times 10^{-3})$$

$$SDC_w = 6.7181 \times 10^{-3} (\text{MJ/kg})^2$$

e) Cálculo de la determinación del valor medio de las sumas de las diferencias al cuadrado dentro de grupos “DCM_w” (Se utiliza el resultado obtenido del literal d)

$$DCM_w = \frac{SDC_w}{\text{número total de datos} - \text{número de grupos}} \quad (37)$$

$$DCM_w = \frac{6.7181 \times 10^{-3}}{25 - 5}$$

$$DCM_w = 3.35 \times 10^{-4} (\text{MJ/kg})^2$$

f) Cálculo de la sumatoria de diferencias entre grupos “SDC_B” (Se utilizan los datos de la Tabla 21 y el resultado del literal b)

$$SDC_B = \sum_{i=1}^5 5(L_i - L)^2 \quad (38)$$

$$SDC_B = 5 \left[26.4115 - 26.4202^2 + 26.4388 - 26.4202^2 + 26.4237 - 26.4202^2 + (26.4036 - 26.4202)^2 + (26.4233 - 26.4202)^2 \right]$$

$$SDC_B = 3.6036 \times 10^{-3} (\text{MJ/kg})^2$$

g) Cálculo de la determinación del valor medio de las sumas de las diferencias al cuadrado entre grupos “DCM_B” (Se utiliza el resultado obtenido en el punto f)

$$DCM_B = \frac{SDC_B}{\text{número de grupos}-1} \quad (39)$$

$$DCM_B = \frac{3.6036 \times 10^{-3}}{5 - 1}$$

$$DCM_B = 9.0091 \times 10^{-4} \text{ (MJ/kg)}$$

h) Cálculo de la desviación estándar por repetibilidad, “Sr” (Se utiliza el resultado obtenido en el Punto e)

Aplicando la Ec. 31, se tiene:

$$S_r = \overline{DCM_W}$$

$$S_r = \overline{3.35 \times 10^{-4}}$$

$$S_r = 0.0183 \text{ (MJ/kg)}$$

i) Cálculo de precisión intermedia, “SL” (Se utiliza el resultado obtenido en el punto e y g)

Aplicando la Ec. 33, se tiene:

$$S_L = \frac{\overline{DCM_B - DCM_W}}{5}$$

$$S_L = \frac{\overline{9.0091 \times 10^{-4} - 3.35 \times 10^{-4}}}{5}$$

$$S_L = 0.0106 \text{ (MJ/kg)}$$

j) Cálculo de la desviación estándar por reproducibilidad “SR” (Se utiliza el resultado del numeral h y i)

Aplicando la Ec. 32, se tiene:

$$S_R = \sqrt{0.0183^2 + 0.0106^2}$$

$$S_R = 0.0212 \text{ (MJ/kg)}$$

k) Cálculo del coeficiente de variación de repetibilidad “%CVr” (Se utiliza el resultado obtenido en el numeral b y h)

$$\%CV_r = \frac{S_r}{L} \times 100 \quad (40)$$

$$\%CV_r = \frac{0.0183}{26.4202} \times 100$$

$$\%CV_r = 0.0694$$

l) Cálculo del coeficiente de variación de reproducibilidad “%CVR” (Se utiliza el resultado obtenido en el numeral b y j)

$$\%CV_R = \frac{S_R}{L} \times 100 \quad (41)$$

$$\%CV_R = \frac{0.0212}{26.4202} \times 100$$

$$\%CV_R = 0.0802$$

4.2 Cálculo de los parámetros de Validación

4.2.1 Exactitud. Cálculo modelo para la muestra MR/AB/01/P para el parámetro: Poder Calórico Bruto. Para el cálculo se utiliza la ecuación siguiente:

$$\%Recuperación = \frac{\text{Valor calculado}}{\text{Valor verdadero}} \times 100 \quad (42)$$

$$\%Recuperación = \frac{26.4202}{26.454} \times 100$$

$$\%Recuperación = 99.8721\%$$

El valor verdadero utilizado para el cálculo es el valor que certifica la Empresa PARR de donde fue adquirido este material de referencia. Para otro tipo de Material de Referencia que no tenga un valor certificado de Poder Calórico Bruto se procederá a calcular este parámetro haciendo uso de la media de los resultados de intercomparación.

Para el Parámetro; Viscosidad Saybolt se calculó el porcentaje de recuperación de cada Material de Referencia Interno de la misma manera que se indica en el cálculo modelo, con la consideración de que el valor verdadero es la media de los resultados de intercomparación.

Para el Parámetro; Contenido de Gomas, se acepta como el valor verdadero la concentración a la cual se ha preparado el Material de Referencia Interno, esto para las Gomas no lavadas, y para las Gomas Existentes de combustibles de turbina de avión, mas para las Gomas lavadas este parámetro no aplica ya que la dispersión de los resultados indica que el tipo de extracción sólido-líquido que se hace a la goma no lavada con n-heptano no corresponde a la parte insoluble que contiene el asfalto, haciéndose difícil la correspondencia de preparar una solución de asfalto en gasolina con una cantidad de componente de asfalto insoluble en n-heptano conocida.

4.2.2 Estimación de la incertidumbre de medición de Poder Calórico Bruto. Para determinar la incertidumbre dada por todas las influencias de las variables de entrada se utilizará la teoría de INCERTIDUMBRES RELATIVAS para variables que representan distintas magnitudes con la siguiente ecuación:

$$\frac{u^2(Q_g)}{Q_g^2} = \frac{u^2(Q_{leído})}{Q_{leído}^2} + \frac{u^2(titulación)}{V^2(titulación)} + \frac{u^2(\%S)}{\%S^2} + \frac{u^2(peso)}{m^2} + \frac{u^2(repr)}{Q_g^2} + \frac{u^2(MRI)}{MRI^2} + \frac{u^2(cápsula)}{Q^2(cápsula)} \quad (43)$$

$$u_{Q_g} = 26.4202 * \sqrt{\frac{0.0052^2}{26.3939^2} + \frac{0.0045^2}{2.8920^2} + \frac{0.0006^2}{0.9896^2} + \frac{0.0212^2}{26.4202^2}}$$

$$u_{Q_g} = 0.0494 \text{ MJ/kg}$$

Donde:

$u(Q_g)$ = Incertidumbre estándar de Poder Calórico Bruto, MJ/kg

Q_g = Promedio de Poder Calórico Bruto corregido (Por azufre, Acidez) de la muestra, MJ/kg

$u(Q_{leído})$ = Incertidumbre estándar del Equipo, MJ/kg

$Q_{leído}$ = Promedio de Poder Calórico Bruto no corregido de la muestra, MJ/kg

$u(titulación)$ = Incertidumbre estándar de titulación, mL

$V(titulación)$ = Volumen de titulación, mL

$u(\%S)$ = Incertidumbre estándar del %S en peso de Azufre, %

%S = Porcentaje de Azufre en Peso; %

$u(peso)$ = Incertidumbre estándar del peso, g

m = Promedio del peso de la muestra, g

$u(repr)$ = Incertidumbre estándar de Reproducibilidad, MJ/kg

$u(MRI)$ = Incertidumbre del Material de Referencia Interno, MJ/kg

MRI = Promedio del Poder Calórico Bruto del Material de Referencia Interno obtenido de los datos de intercomparación, MJ/kg

$u(\text{Cápsula}) = \text{Incertidumbre estándar de la cápsula, cal/g}$

$Qg(\text{Cápsula}) = \text{Promedio del Poder calórico de la Cápsula, cal /g}$

NOTA 6: La corrección por la cantidad de agua se realizará únicamente si se requiere el Poder Calórico del combustible limpio como se explica en el Instructivo del Equipo de Poder Calórico en el numeral 2.3.

La siguiente ecuación define la forma de determinar la **Incertidumbre Total Expandida de Poder Calórico Bruto:**

$$U = 2 u(Qg) \quad (44)$$

$$U = 2 * 0.0494$$

$$U = 0.0989 \text{ MJ/kg}$$

Desarrollo:

a) Cálculo de la incertidumbre estándar del equipo

$$\%Srel_{\text{Equipo}} = \frac{S_{\text{Equipo}}}{X} \times 100 \quad (45)$$

$$S_{\text{Equipo}} = \frac{\%Srel_{\text{Equipo}} \times X}{100} \quad (46)$$

$$S_{\text{Equipo}} = \frac{0.0931 * 26.454}{100}$$

$$S_{\text{Equipo}} = 0.0246 \text{ MJ/kg}$$

$$Srel_{\text{Equipo},95} = \frac{2}{3} Srel_{\text{Equipo},99} \quad (47)$$

$$Srel_{\text{Equipo},95} = \frac{2}{3} * 0.0246$$

$$Srel_{\text{Equipo},95} = 0.0164 \text{ MJ/kg}$$

$$u_{(\text{Equipo})} = \frac{S_{\text{Equipo}}}{n} \quad (48)$$

$$u_{(\text{Equipo})} = \frac{0.0164}{10}$$

$$u_{(\text{Equipo})} = 0.0052 \text{ MJ/kg}$$

Donde:

$S_{\text{Equipo},95}$: Desviación Estándar del Equipo al 95% de nivel de confianza, MJ/kg

$S_{\text{Equipo},99}$: Desviación Estándar del Equipo al 99% de nivel de confianza, obtenida de la calibración, MJ/kg

n: Número de datos utilizados para la calibración

X: Promedio de Poder Calórico Bruto de Acido Benzoico.

b) Cálculo de la incertidumbre estándar de la titulación

$$\frac{u^2 \text{ titulación}}{V^2(\text{titulación})} = \frac{u^2(\text{bureta})}{V^2} + \frac{u^2(\text{sol.NaOH})}{C \text{ NaOH}^2} \quad (49)$$

$$u \text{ titulación} = 2.8920 * \sqrt{\frac{0.0742^2}{47.4^2} + \frac{0.0000^2}{0.0864^2}}$$

$$u \text{ titulación} = 0.0045 \text{ mL}$$

Donde:

$u(\text{titulación})$ = Incertidumbre estándar de titulación, mL

$V(\text{titulación})$ = Volumen de titulación, mL

$u(\text{bureta})$ = Incertidumbre estándar de la bureta, mL

V = Volumen de Titulación, mL

$u(\text{sol. NaOH})$ = Incertidumbre estándar de la concentración de la solución de Hidróxido de Sodio, mol/L

$C \text{ NaOH}$ = Promedio de la concentración de la solución de Hidróxido de Sodio, mol/L

Cálculo de la incertidumbre estándar de la bureta

$$u^{*2}(\text{bureta}) = u_{(\text{calibración})}^2 + u_{(\text{resolución})}^2 + u_{(\text{deriva})}^2 \quad (50)$$

$$u^*(\text{bureta}) = \sqrt{0.0080^2 + 0.0289^2 + 0.0035^2}$$

$$u^*(\text{bureta}) = 0.0302 \text{ mL}$$

• **Incertidumbre de calibración**

$$u_{\text{calibración}} = \frac{U}{k} \quad (51)$$

$$u_{\text{calibración}} = \frac{0.016}{2}$$

$$u_{\text{calibración}} = 0.008 \text{ mL}$$

Donde:

U = Se obtiene del certificado de calibración de la bureta, mL

k = Factor de Cobertura

• **Incertidumbre de resolución**

$$u_{\text{resolución}} = \frac{\text{Especificación del Fabricante}}{2 \sqrt{3}} \quad (52)$$

$$u_{\text{resolución}} = \frac{0.1}{2 \sqrt{3}}$$

$$u_{\text{resolución}} = 0.0289 \text{ mL}$$

Donde:

Especificación del Fabricante: Se considera la resolución de la bureta, mL

• **Incertidumbre de deriva**

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{C_n - C_{n-1} \text{ max}}{\sqrt{3}} \quad (53)$$

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{-0.088 - (-0.094)}{\sqrt{3}}$$

$$u_{(\text{deriva})} = 0.0035 \text{ mL}$$

Donde:

C_n = Corrección del certificado de calibración n, s

C_{n-1} = Corrección del certificado de calibración n-1, s

• **Incertidumbre expandida de la bureta**

$$U_{\text{bureta}} = 2u_{\text{bureta}}^* + C_{\text{bureta}} \quad (54)$$

$$U_{\text{bureta}} = 2 * 0.0302 + 0.088$$

$$U_{\text{bureta}} = 0.1483 \text{ mL}$$

Donde:

U_{bureta} = Incertidumbre expandida de la bureta, mL

u^*_{bureta} = Incertidumbre estándar intermedia de la bureta, mL

C_{bureta} = Corrección del certificado de calibración, mL

• Incertidumbre estándar de la bureta

$$u_{\text{bureta}} = \frac{U_{\text{bureta}}}{2} \quad (55)$$

$$u_{\text{bureta}} = \frac{0.1483}{2}$$

$$u_{\text{bureta}} = 0.0742 \text{ mL}$$

Cálculo de la incertidumbre estándar de la solución de hidróxido de sodio

$$u^2 \text{ sol. NaOH} = \frac{1}{0.20423 * C}^2 * u^2 B + - \frac{B}{0.20423 * C^2}^2 * u^2 (C) \quad (56)$$

Donde:

$u(\text{sol. NaOH})$ = Incertidumbre estándar de la concentración de la solución de hidróxido de sodio, mol/L

C = Promedio del volumen de solución de hidróxido de sodio consumido en la estandarización, mL

$u(B)$ = Incertidumbre estándar del peso de ftalato, g

B = Promedio del peso de ftalato, g

$u(C)$ = Incertidumbre estándar del volumen de solución de hidróxido de sodio, mL

$$u \text{ sol. NaOH} = \sqrt{\frac{1}{0.20423 * 47.4}^2 * 0.0006^2 + - \frac{0.8342}{0.20423 * 47.4^2}^2 * 0.0742^2}$$

$$u \text{ sol. NaOH} = 0.0000 \text{ mol/L}$$

- **Incertidumbre de peso de muestra B**

Obtenida de la incertidumbre de la Balanza

- **Incertidumbre del volumen de titulación**

Obtenida de la incertidumbre de la bureta

c) Cálculo de la incertidumbre estándar del porcentaje de azufre

$$u_{(\%S)} = \frac{S}{n} \quad (57)$$

Donde:

S: Desviación estándar de las mediciones de Azufre realizadas, %

n: Número de mediciones de %Azufre

Para el Acido Benzoico es cero dado que este material no tiene azufre

d) Cálculo de la incertidumbre estándar y expandida del peso de la muestra

$$u^*(B) = \sqrt{u_{(\text{calibración})}^2 + u_{(\text{resolución})}^2 + u_{(\text{deriva})}^2} \quad (58)$$

$$u^*(B) = \sqrt{0.0005^2 + 2.8868 \times 10^{-5}^2 + 5.7735 \times 10^{-5}^2}$$

$$u^*(B) = 0.0005 \text{ g}$$

Cálculo de la incertidumbre estándar de la balanza analítica

- **Incertidumbre de calibración**

$$u_{\text{calibración}} = \frac{U}{k} \quad (59)$$

$$u_{\text{calibración}} = \frac{0.001}{2}$$

$$u_{\text{calibración}} = 0.0005 \text{ g}$$

Donde:

U = Se obtiene del certificado de calibración de la balanza analítica, g

k = Factor de Cobertura

• **Incertidumbre de resolución**

$$u_{\text{resolución}} = \frac{\text{Especificación del Fabricante}}{2 \sqrt{3}} \quad (60)$$

$$u_{\text{resolución}} = \frac{0.0001}{2 \sqrt{3}}$$

$$u_{\text{resolución}} = 2.8868 \times 10^{-5} \text{ g}$$

Donde:

Especificación del Fabricante: Se considera la resolución de la balanza analítica, g

• **Incertidumbre de deriva**

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{C_n - C_{n-1} \text{ max}}{\sqrt{3}} \quad (61)$$

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{-0.0002 + (-0.0001)}{\sqrt{3}}$$

$$u_{(\text{deriva})} = 5.7735 \times 10^{-5} \text{ g}$$

Donde:

C_n = Corrección del certificado de calibración n, g

C_{n-1} = Corrección del certificado de calibración n-1, g

• **Incertidumbre expandida de la balanza**

$$U_{\text{balanza}} = 2u^*_{\text{balanza}} + C_{\text{balanza}} \quad (62)$$

$$U_{\text{balanza}} = 2 * 0.0005 + 0.0002$$

$$U_{\text{balanza}} = 0.0012 \text{ g}$$

Donde:

U_{balanza} = Incertidumbre expandida de la balanza, g

u^*_{balanza} = Incertidumbre estándar intermedia de la balanza, g

C_{balanza} = Corrección del certificado de calibración, g

- **Incertidumbre estándar de la balanza**

$$u_{\text{balanza}} = \frac{U_{\text{balanza}}}{2} \quad (63)$$

$$u_{\text{balanza}} = 0.0006 \text{ g}$$

- e) **Cálculo de la incertidumbre estándar de reproducibilidad**

SR = ... → Se obtiene del ANOVA → $u_{\text{reproducibilidad}}$

$$SR = 0.0212 \text{ MJ/kg}$$

- f) **Cálculo de la incertidumbre estándar del Material de Referencia Interno**

$$u_{\text{Material de Referencia Interno}} = \frac{1.25 \times s^*}{p} \quad (64)$$

Donde:

s^* = Es la desviación estándar robusta calculada con los datos de intercomparación.

p = Número de laboratorios

Para el Acido Benzoico no se calcula incertidumbre de Material de Referencia Interno dado que éste es Material de Referencia Certificado.

- g) **Cálculo de la incertidumbre estándar de la cápsula de gelatina**

Se obtiene de la desviación estándar del Poder Calórico de la cápsula de Gelatina.

NOTA 7: La incertidumbre de la cápsula de gelatina solo se utilizará cuando se queme combustibles volátiles.

No se realiza este cálculo dado que no el Acido Benzoico no es una sustancia volátil.

- h) **Correcciones no aplicadas**

- **Debidas a la balanza**

Del certificado de calibración de la Balanza, se debe tomar el factor de corrección mayor.

$$C_{\text{balanza}} = 0.0002 \text{ g}$$

- **Debidas a la bureta**

Del certificado de calibración de la Bureta, se debe tomar el factor de corrección mayor.

$$C_{\text{bureta}} = -0.088 \text{ MI}$$

NOTA 8: La corrección no aplicada de la balanza se adicionará a la incertidumbre expandida de la balanza analítica, mientras que la corrección no aplicada a la bureta se adicionará a la incertidumbre expandida de la bureta.

4.2.3 Estimación de la incertidumbre de la medición de Viscosidad Saybolt. Con el fin de establecer todas las contribuciones a la incertidumbre de medida, a continuación se detalla el procedimiento aplicado para su determinación:

La siguiente ecuación define la forma de determinar la incertidumbre estándar de Viscosidad Saybolt Universal o Furol, aplicando **INCERTIDUMBRES RELATIVAS**, debido a que las variables que contribuyen a la incertidumbre tienen diferentes unidades:

Cálculo modelo con la muestra: MRI/GL/01/P para Viscosidad Saybolt Universal

$$\frac{u_{SS}}{SS} = \frac{u_t^2}{t^2} + \frac{u_T^2}{T^2} + \frac{u_{\text{reproducibilidad}}^2}{SS^2} + \frac{u_{Copa}^2}{V_{copa}^2} + \frac{u_{\text{Material de Referencia}}^2}{SS \text{ Material de Referencia}^2} \quad (65)$$

$$u_{SS} = SS \sqrt{\frac{u_t^2}{t^2} + \frac{u_T^2}{T^2} + \frac{u_{\text{reproducibilidad}}^2}{SS^2} + \frac{u_{Copa}^2}{V_{copa}^2} + \frac{u_{\text{Material de Referencia}}^2}{SS \text{ Material de Referencia}^2}} \quad (66)$$

$$u_{SS} = 47.4 \sqrt{\frac{0.0339^2}{47.4^2} + \frac{0.2633^2}{62^2} + \frac{0.2251^2}{47.4^2} + \frac{0.2389^2}{60^2} + \frac{1.0375^2}{47.4^2}}$$

$$u_{SS} = 1.0974 \text{ SSU}$$

Donde:

u_{SS} = Incertidumbre estándar de la Viscosidad Saybolt, s

SS = Promedio de las determinaciones de Viscosidad Saybolt, s

u_t = Incertidumbre estándar del tiempo, s

t = Promedio de las determinaciones de tiempo, s

u_T = Incertidumbre estándar de la temperatura, °C

T = Promedio de las determinaciones de temperatura, °C

$u_{\text{reproducibilidad}}$ = Incertidumbre estándar de la Reproducibilidad, s

u_{copa} = Incertidumbre estándar del volumen de la copa, mL

V_{copa} = Promedio de las determinaciones del volumen de la copa, mL

$u_{\text{Material de Referencia}}$ = Incertidumbre estándar del Material de Referencia Interno, s

SSU Material de Referencia = Promedio de las determinaciones de Viscosidad Saybolt de los datos de Intercomparación, s

La siguiente ecuación define la forma de determinar la **Incertidumbre Total Expandida de Viscosidad Saybolt**:

$$U = 2 u_{SS} + C_{bias} \quad (67)$$

$$U = 2 * 1.0974 + 0.3444$$

$$U = 2.5392 \text{ SSU}$$

Donde:

C_{bias} = Corrección no aplicada dada por el bias, s

Desarrollo:

a) Cálculo de la incertidumbre estándar del tiempo

$$u_t^* = \sqrt{u_{(calibración)}^2 + u_{(resolución)}^2 + u_{(deriva)}^2} \quad (68)$$

$$u_t^* = \sqrt{0.03^2 + 0.0029^2 + 0.0069^2}$$

$$u_t^* = 0.0309s$$

Cálculo de la incertidumbre estándar del cronómetro

• Incertidumbre de calibración

$$u_{calibración} = \frac{U}{k} \quad (69)$$

$$u_{calibración} = \frac{0.06}{2}$$

$$u_{calibración} = 0.03 \text{ s}$$

Donde:

U = Se obtiene del certificado de calibración del cronómetro, s

k = Factor de cobertura

• **Incertidumbre de resolución**

$$u_{\text{resolución}} = \frac{\text{Especificación del Fabricante}}{2 \sqrt{3}} \quad (70)$$

$$u_{\text{resolución}} = \frac{0.01}{2 \sqrt{3}}$$

$$u_{\text{resolución}} = 0.0029 \text{ s}$$

Donde:

Especificación del Fabricante: Se considera la resolución del cronómetro, s

• **Incertidumbre de deriva**

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{C_n - C_{n-1} \text{ max}}{\sqrt{3}} \quad (71)$$

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{0.006 - 0.018}{\sqrt{3}}$$

$$u_{(\text{deriva})} = 0.0069 \text{ s}$$

Donde:

C_n = Corrección del certificado de calibración n, s

C_{n-1} = Corrección del certificado de calibración n-1, s

• **Incertidumbre expandida del cronómetro**

$$U_t = 2u_t^* + C_{\text{Cronómetro}} \quad (72)$$

$$U_t = 2 * 0.0309 + 0.006$$

$$U_t = 0.0678 \text{ s}$$

Donde:

U_t = Incertidumbre expandida del cronómetro, s

u_t^* = Incertidumbre estándar intermedia del cronometro, s

$C_{\text{Cronómetro}}$ = Corrección del certificado de calibración, s

• **Incertidumbre estándar del cronómetro**

$$u_t = \frac{U_t}{2} \quad (73)$$

$$u_t = \frac{0.0678}{2}$$

$$u_t = 0.0339 \text{ s}$$

b) Cálculo de la incertidumbre estándar de la temperatura

$$u^*_{\text{T}} = \sqrt{u_{\text{(calibración)}}^2 + u_{\text{(resolución)}}^2 + u_{\text{(deriva)}}^2} \quad (74)$$

$$u^*_{\text{T}} = \sqrt{0.1^2 + 0.0577^2 + 0.1155^2}$$

$$u^*_{\text{T}} = 0.1633 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Cálculo de la incertidumbre estándar del termómetro

• Incertidumbre de calibración

$$u_{\text{calibración}} = \frac{U}{k} \quad (75)$$

$$u_{\text{calibración}} = \frac{0.2}{2}$$

$$u_{\text{calibración}} = 0.1^{\circ}\text{C}$$

Donde:

U = Se obtiene del certificado de calibración del termómetro, $^{\circ}\text{C}$

k = Factor de cobertura

• Incertidumbre de resolución

$$u_{\text{resolución}} = \frac{\text{Especificación del Fabricante}}{2 \sqrt{3}} \quad (76)$$

$$u_{\text{resolución}} = \frac{0.2}{2 \sqrt{3}}$$

$$u_{\text{resolución}} = 0.0577 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Donde:

Especificación del Fabricante: Se considera la resolución del termómetro, °C

• **Incertidumbre de deriva**

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{U_{\text{cal}}}{3} \quad (77)$$

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{0.2}{3}$$

$$u_{(\text{deriva})} = 0.1155 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Donde:

U_{cal} = Incertidumbre expandida del termómetro. Se obtiene del certificado de calibración, °C

• **Incertidumbre expandida del termómetro**

$$U_T = 2u^*_T + C_{\text{Termómetro}} \quad (78)$$

$$U_T = 2 * 0.1633 + 0.2$$

$$U_T = 0.5266 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Donde:

U_T = Incertidumbre expandida del termómetro, °C

u^*_T = Incertidumbre estándar intermedia del termómetro, °C

$C_{\text{Termómetro}}$ = Corrección del certificado de calibración del termómetro, °C

• **Incertidumbre estándar del termómetro**

$$u_T = \frac{U_T}{2} \quad (79)$$

$$u_T = \frac{0.5266}{2}$$

$$u_T = 0.2633 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

c) Cálculo de la incertidumbre estándar de reproducibilidad

SR = ... → Se obtiene del ANOVA → $u_{\text{reproducibilidad}}$

SR = 0.2251 s

d) Cálculo de la incertidumbre estándar del volumen de la copa

$$u_{\text{copa}}^* = \sqrt{u_{(\text{calibración})}^2 + u_{(\text{deriva})}^2} \quad (80)$$

$$u_{\text{copa}}^* = \sqrt{0.0055^2 + 0.0064^2}$$

$$u_{\text{copa}}^* = 0.0084 \text{ mL}$$

Cálculo de la incertidumbre estándar de la copa

• Incertidumbre de calibración

$$u_{\text{calibración}} = \frac{U}{k} \quad (81)$$

$$u_{\text{calibración}} = \frac{0.011}{2}$$

$$u_{\text{calibración}} = 0.0055 \text{ mL}$$

Donde:

U = Se obtiene del certificado de calibración de la copa, mL

k = Factor de cobertura

• Incertidumbre de deriva

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{U_{\text{cal}}}{3} \quad (82)$$

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{0.011}{3}$$

$$u_{(\text{deriva})} = 0.0064 \text{ mL}$$

Donde:

U_{cal} = Incertidumbre expandida de la copa. Se obtiene del certificado de calibración, mL

• **Incertidumbre expandida de la copa**

$$U_{\text{copa}} = 2u_{\text{copa}}^* + C_{\text{Copa}} \quad (83)$$

$$U_{\text{copa}} = 2 * 0.0084 + 0.461$$

$$U_{\text{copa}} = 0.4778 \text{ mL}$$

Donde:

U_{copa} = Incertidumbre expandida de la copa, mL

u_{copa}^* = Incertidumbre estándar intermedia de la copa, mL

C_{copa} = Corrección del certificado de calibración de la copa, mL

• **Incertidumbre estándar de la copa**

$$u_{\text{copa}} = \frac{U_{\text{copa}}}{2} \quad (84)$$

$$u_{\text{copa}} = \frac{0.4778}{2}$$

$$u_{\text{copa}} = 0.2389 \text{ mL}$$

e) Cálculo de la incertidumbre estándar del Material de Referencia Interno

Para el Material de Referencia Interno se determina con la siguiente ecuación:

$$u_{\text{Material de Referencia Interno}} = \frac{1,25 \times s^*}{\sqrt{p}} \quad (85)$$

$$u_{\text{Material de Referencia Interno}} = \frac{1,25 * 2.49}{9}$$

$$u_{\text{Material de Referencia Interno}} = 1.0375 \text{ s}$$

Donde:

s^* = es la desviación estándar robusta calculada con los datos de intercomparación.

f) Correcciones no aplicadas

Las correcciones no aplicadas se determinan mediante la ecuación que a continuación se describe:

- **Debidas al cronómetro**

Del certificado de calibración del Cronómetro, se debe tomar el factor de corrección mayor.

$$C_{\text{Cronómetro}} = 0.006 \text{ s}$$

- **Debidas al termómetro**

Del certificado de calibración del termómetro, se debe tomar el factor de corrección mayor.

$$C_{\text{Termómetro}} = 0.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

- **Debidas a la copa**

Del certificado de calibración de la copa, se debe tomar el factor de corrección.

$$C_{\text{Copa}} = 0.461 \text{ ml}$$

- **Debidas al Bias**

$$\text{Correcciones no Aplicadas}_{\text{Bias}} = |\text{SS}_{\text{Obtenida}} - \text{SS}_{\text{Esperada}}| \quad (86)$$

$$\text{Correcciones no Aplicadas}_{\text{Bias}} = 47.4 - 47.71$$

$$\text{Correcciones no Aplicadas}_{\text{Bias}} = 0.3444 \text{ s}$$

NOTA 9: Las correcciones no aplicadas se sumaran a la correspondiente incertidumbre expandida de la fuente de incertidumbre como es: el cronómetro, termómetro y copa y para volver a determinar la incertidumbre estándar de cada fuente se dividirá para el factor de cobertura $K=2$. La corrección no aplicada del bias se sumará a incertidumbre expandida global.

4.2.4 Estimación de la Incertidumbre de Medición de Contenido de Gomas. Para determinar la incertidumbre dada por todas las influencias de las variables de entrada se utilizará la teoría de INCERTIDUMBRES RELATIVAS para variables que representan distintas magnitudes con la siguiente ecuación:

$$\frac{u_{CG}^2}{CG^2} = \frac{u(B)^2}{m1} + \frac{u(B)^2}{m2} + \frac{u(B)^2}{m3} + \frac{u(B)^2}{m4} + \frac{u(\text{probeta})^2}{V} + \frac{u(\text{temperatura})^2}{T} + \frac{u(C \text{ muestra})^2}{CG} + \frac{u(\text{repro})^2}{CG} \quad (87)$$

Donde:

u_{CG} = Incertidumbre estándar del Contenido de Goma, mg/100mL

CG = Promedio de las determinaciones del Contenido de Goma, mg/100 mL

u_B = Incertidumbre estándar de la balanza analítica, g
 m_1 = Promedio de la masa del vaso antes del ensayo, g
 m_2 = Promedio de la masa del vaso después del ensayo, g
 m_3 = Promedio de la masa de la tara antes del ensayo, g
 m_4 = Promedio de la masa de la tara después del ensayo, g
 u_{Probeta} = Incertidumbre estándar de la probeta, mL
 V = Volumen de la muestra, mL
 $u_{\text{temperatura}}$ = Incertidumbre estándar del termómetro, °C
 T = Temperatura de ensayo, °C
 $u_{C \text{ muestra}}$ = Incertidumbre estándar de la concentración de la muestra, mg/100 mL

Cálculo modelo para la muestra: MRI/EJA1/01/P para Gomas Existentes de combustibles de turbina de avión. La siguiente ecuación define la forma de determinar la **Incertidumbre Total Expandida de la Cuantificación del Contenido de Gomas**:

$$U = 2 u_A \quad (88)$$

Desarrollo:

a) Cálculo de la incertidumbre estándar del peso

$$u^*(B) = \sqrt{u_{(\text{calibración})}^2 + u_{(\text{resolución})}^2 + u_{(\text{deriva})}^2} \quad (89)$$

$$u^*(B) = \sqrt{0.0005^2 + 2.8868 \times 10^{-5}^2 + 5.7735 \times 10^{-5}^2}$$

$$u^*(B) = 0.0005 \text{ g}$$

Cálculo de la incertidumbre estándar de la balanza analítica

• Incertidumbre de calibración

$$u_{\text{calibración}} = \frac{U}{k} \quad (90)$$

$$u_{\text{calibración}} = \frac{0.001}{2}$$

$$u_{\text{calibración}} = 0.0005 \text{ g}$$

Donde:

U = Se obtiene del certificado de calibración de la balanza analítica, g

k = Factor de cobertura

• **Incertidumbre de resolución**

$$u_{\text{resolución}} = \frac{\text{Especificación del Fabricante}}{2 \sqrt{3}} \quad (91)$$

$$u_{\text{resolución}} = \frac{0.0001}{2 \sqrt{3}}$$

$$u_{\text{resolución}} = 2.8868 \times 10^{-5} \text{ g}$$

Donde:

Especificación del Fabricante: Se considera la resolución de la balanza analítica, g

• **Incertidumbre de deriva**

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{C_n - C_{n-1 \text{ max}}}{\sqrt{3}} \quad (92)$$

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{-0.0002 + (-0.0001)}{\sqrt{3}}$$

$$u_{(\text{deriva})} = 5.7735 \times 10^{-5} \text{ g}$$

Donde:

C_n = Corrección del certificado de calibración n, g

C_{n-1} = Corrección del certificado de calibración n-1, g

• **Incertidumbre expandida de la balanza**

$$U_{\text{balanza}} = 2u_{\text{balanza}}^* + C_{\text{balanza}} \quad (93)$$

$$U_{\text{balanza}} = 2 * 0.0005 + 0.0002$$

$$U_{\text{balanza}} = 0.0012 \text{ g}$$

Donde:

U_{balanza} = Incertidumbre expandida de la balanza, g

u^*_{balanza} = Incertidumbre estándar intermedia de la balanza, g

C_{balanza} = Corrección del certificado de calibración, g

- **Incertidumbre estándar de la balanza**

$$u_{\text{balanza}} = \frac{U_{\text{balanza}}}{2} \quad (94)$$

$$u_{\text{balanza}} = 0.0006 \text{ g}$$

b) Cálculo de la incertidumbre estándar de temperatura

$$u^*_T = \sqrt{u_{(\text{calibración})}^2 + u_{(\text{resolución})}^2 + u_{(\text{deriva})}^2} \quad (95)$$

$$u^*_T = \sqrt{0.015^2 + 0.2887^2 + 0.1732^2}$$

$$u^*_T = 0.3686 \text{ }^\circ\text{C}$$

Cálculo de la incertidumbre estándar del termómetro del baño

- **Incertidumbre de calibración**

$$u_{\text{calibración}} = \frac{U}{k} \quad (96)$$

$$u_{\text{calibración}} = \frac{0.3}{2}$$

$$u_{\text{calibración}} = 0.015 \text{ }^\circ\text{C}$$

Donde:

U = Se obtiene del certificado de calibración del termómetro, $^\circ\text{C}$

k = Factor de cobertura

- **Incertidumbre de resolución**

$$u_{\text{resolución}} = \frac{\text{Especificación del Fabricante}}{2 \sqrt{3}} \quad (97)$$

$$u_{\text{resolución}} = \frac{1}{2 \sqrt{3}}$$

$$u_{\text{resolución}} = 0.2887 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Donde:

Especificación del Fabricante: Se considera la resolución del termómetro, $^{\circ}\text{C}$

• Incertidumbre de deriva

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{U_{\text{cal}}}{3} \quad (98)$$

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{0.3}{3}$$

$$u_{(\text{deriva})} = 0.1732 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Donde:

U_{cal} = Incertidumbre expandida del termómetro. Se obtiene del certificado de calibración, $^{\circ}\text{C}$

• Incertidumbre expandida del termómetro

$$U_{\text{Termómetro}} = 2u^*_{\text{T}} + C_{\text{T}} \quad (99)$$

$$U_{\text{Termómetro}} = 2 * 0.3686 + 0.6$$

$$U_{\text{Termómetro}} = 1.3371 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Donde:

$U_{\text{Termómetro}}$ = Incertidumbre expandida del termómetro, $^{\circ}\text{C}$

u^*_{T} = Incertidumbre estándar intermedia del termómetro, $^{\circ}\text{C}$

C_{T} = Corrección del certificado de calibración, $^{\circ}\text{C}$

• Incertidumbre estándar del termómetro

$$u_{\text{T}} = \frac{U_{\text{Termómetro}}}{2} \quad (100)$$

$$u_{\text{T}} = \frac{1.3371}{2}$$

$$u_{\text{T}} = 0.6686 \text{ g}$$

c) Cálculo de la incertidumbre estándar de volumen

$$u_T = \sqrt{u_{\text{(calibración)}}^2 + u_{\text{(resolución)}}^2 + u_{\text{(deriva)}}^2} \quad (101)$$

$$u_T = \sqrt{0.0135^2 + 0.2887^2 + 0.8008^2}$$

$$u_T = 0.8513 \text{ mL}$$

Cálculo de la incertidumbre estándar de la probeta

• Incertidumbre de calibración

$$u_{\text{calibración}} = \frac{U}{k} \quad (102)$$

$$u_{\text{calibración}} = \frac{0.027}{2}$$

$$u_{\text{calibración}} = 0.0135 \text{ mL}$$

Donde:

U = Se obtiene del certificado de calibración de la probeta, mL

k = Factor de Cobertura

• Incertidumbre de resolución

$$u_{\text{resolución}} = \frac{\text{Especificación del Fabricante}}{2 \sqrt{3}} \quad (103)$$

$$u_{\text{resolución}} = \frac{1}{2 \sqrt{3}}$$

$$u_{\text{resolución}} = 0.2887 \text{ mL}$$

Donde:

Especificación del Fabricante: Se considera la resolución de la probeta, mL

• **Incertidumbre de deriva**

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{C_n - C_{n-1} \max}{\sqrt{3}} \quad (104)$$

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{0.388 - (-0.999)}{\sqrt{3}}$$

$$u_{(\text{deriva})} = 0.8008 \text{ mL}$$

Donde:

C_n = Corrección del certificado de calibración n, mL

C_{n-1} = Corrección del certificado de calibración n-1, mL

• **Incertidumbre expandida de la probeta**

$$U_{\text{bureta}} = 2u^*_{\text{Probeta}} + C_{\text{probeta}} \quad (105)$$

$$U_{\text{bureta}} = 2 * 0.8513 + 0.388$$

$$U_{\text{bureta}} = 2.0907 \text{ mL}$$

Donde:

U_{bureta} = Incertidumbre expandida de la probeta, mL

u^*_{bureta} = Incertidumbre estándar intermedia de la probeta, mL

C_{bureta} = Corrección del certificado de calibración, mL

• **Incertidumbre estándar de la probeta**

$$u_{\text{Probeta}} = \frac{U_{\text{Probeta}}}{2} \quad (106)$$

$$u_{\text{Probeta}} = \frac{2.0907}{2}$$

$$u_{\text{Probeta}} = 1.0453 \text{ mL}$$

d) Cálculo de la incertidumbre estándar de la concentración de la muestra

$$\frac{u_{\text{Cmuestra}}^2}{CG^2} = \frac{u_B^2}{m_{\text{asfalto}}} + \frac{u_{\text{balón}}^2}{V_{\text{balón}}} \quad (107)$$

$$u_{\text{Cmuestra}} = \text{CG} \sqrt{\frac{0.0006^2}{0.0049} + \frac{0.0160^2}{250}}$$

$$u_{\text{Cmuestra}} = 0.1176 \text{ mg/100ml}$$

Donde:

$u_{\text{C muestra}}$ = Incertidumbre estándar de la concentración de la muestra, mg/100 mL

CG= Promedio de la concentración determinada de la muestra, mg/100mL

u_{B} = Incertidumbre estándar de la balanza analítica, g

m_{asfalto} = masa de asfalto, g

$u_{\text{balón}}$ = Incertidumbre estándar del balón, mL

$V_{\text{balón}}$ = Volumen del balón; mL

• Incertidumbre de la balanza analítica

Se obtiene del numeral a)

Cálculo de la incertidumbre estándar del balón aforado

$$u_{\text{balón}}^2 = u_{\text{calibración}}^2 + u_{\text{deriva}}^2 \quad (108)$$

$$u_{\text{balón}} = \sqrt{0.0105^2 + 0.0121^2}$$

$$u_{\text{balón}} = 0.0160 \text{ mL}$$

• Incertidumbre de calibración

$$u_{\text{calibración}} = \frac{U}{k} \quad (109)$$

$$u_{\text{calibración}} = \frac{0.021}{2}$$

$$u_{\text{calibración}} = 0.0105 \text{ mL}$$

Donde:

U = Se obtiene del certificado de calibración del balón, mL

k = Factor de cobertura

- **Incertidumbre de deriva**

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{U_{\text{cal}}}{3} \quad (110)$$

$$u_{(\text{deriva})} = \frac{0.021}{3}$$

$$u_{(\text{deriva})} = 0.0121 \text{ mL}$$

Donde:

U_{cal} = Incertidumbre expandida de la probeta. Se obtiene del certificado de calibración, mL

- e) **Cálculo de la incertidumbre estándar de reproducibilidad**

SR = ... → Se obtiene del ANOVA → $u_{\text{reproducibilidad}}$

$$SR = 0.3522 \text{ mg/100ml}$$

- f) **Correcciones no aplicadas**

Las correcciones no aplicadas se determinan mediante la ecuación que a continuación se describe:

- **Debidas a la balanza**

Del certificado de calibración de la balanza, se debe tomar el factor de corrección mayor.

$$C_{\text{balanza}} = 0.0001 \text{ g}$$

- **Debidas a la probeta**

Del certificado de calibración de la probeta, se debe tomar el factor de corrección mayor.

$$C_{\text{Probeta}} = 0.388 \text{ mL}$$

- **Debidas al termómetro**

Del certificado de calibración del termómetro, se debe tomar el factor de corrección mayor.

$$C_{\text{Termómetro}} = 0.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

NOTA 10: Las correcciones no aplicadas se sumarán a cada incertidumbre expandida de cada fuente de incertidumbre.

4.3 Comparación de los parámetros de Validación calculados con los parámetros de Validación fijados.

Tabla 23. Comparación de parámetros de Poder Calórico Bruto

PARÁMETROS	OBJETIVO DE VALIDACIÓN	
Selectividad/Especificidad	Determinación del Poder Calórico de hidrocarburos líquidos combustibles que van de la volatilidad de los destilados ligeros a la de los combustibles residuales.	
Repetibilidad	Para no volátiles: $\leq 0,13$ MJ	Para no volátiles: 0,0603 MJ/kg
	Para volátiles: $\leq 0,17$ MJ	Para volátiles: 0,1621 MJ/kg
Reproducibilidad	≤ 0.40 MJ	0,1891 MJ/kg
Veracidad	$90 < \%R < 110$	$\%R = 99,87 \%$
Incertidumbre	$U \leq 30\%$ (K=2) en todos los niveles	$U\% = 3,22 \%$
Intervalo de Trabajo	26-50 MJ/ kg	26,358 – 49,036 MJ/kg

Tabla 24. Comparación de parámetros de Viscosidad Saybolt Universal

PARÁMETROS	OBJETIVO DE VALIDACIÓN	
Selectividad/Especificidad	Determinación de la viscosidad Saybolt Universal de productos derivados del petróleo a temperaturas específicas entre los 21 y 99 ° C	
Repetibilidad	$\leq 1\%$	0,8065 %
Reproducibilidad	$\leq 2\%$	0,8065 %
Veracidad	$90 < \%R < 110$	99,31- 99,86 %.
Incertidumbre	$U \leq 30\%$ (K=2) en todos los niveles	$U\% = 27.10\%$
Intervalo de Trabajo	40 a 230 SSU	45,2 a 208 SSU

Tabla 25. Comparación de parámetros de Viscosidad Saybolt Furol

PARÁMETROS	OBJETIVO DE VALIDACIÓN
Selectividad/Especificidad	Determinación de la viscosidad Saybolt Furol de productos derivados del petróleo a temperaturas específicas entre los 21 y 99 ° C

Continuación Tabla 25

Repetibilidad	$\leq 1\%$	0,9104 %
Reproducibilidad	$\leq 2\%$	1,0191 %
Veracidad	$90 < \%R < 110$	97,17a 106,15 %.
Incertidumbre	$U \leq 30\%$ (K=2) en todos los niveles	U=14.98%
Intervalo de Trabajo	30 a 320 SSF	30,2 a 316 SSF

Tabla 26. Comparación de parámetros de Contenido de Gomas

PARÁMETRO	OBJETIVO DE VALIDACIÓN			
Selectividad/ Especificidad	Determinación del contenido de goma existente de los combustibles de aviación, y el contenido de goma de gasolinas de motor y otros destilados volátiles en su forma acabada			
Repetibilidad	GOMA	NIVEL (mg/100mL)	REPETIBILIDAD (mg/100mL)	REPETIBILIDAD CALCULADA (mg/100mL)
	EXISTENTE	1	0.8	0,3215
		5	1.8	0,5768
		10	3.1	0,5362
	NO LAVADA	1	1.0	0,2343
		4	1.7	0,2477
		8	2.3	0,8675
	LAVADA	1	1.3	0,8675
		4	2.0	0,5422
Reproducibilidad	GOMA	NIVEL (mg/100mL)	REPRODUCIBILIDA D (mg/100mL)	REPRODUCIBILIDAD CALCULADA (mg/100mL)
	EXISTENTE	1	3.2	0,3522
		5	4.3	0,5768
		10	5.7	0,6402
	NO LAVADA	1	1.8	0,2529
Reproducibilidad	NO LAVADA	4	3.4	0,2477
		8	4.4	0,8675
	LAVADA	1	2.5	0,8675
		4	3.8	0,5947

Continuación Tabla 26

Veracidad	90 < %R < 110 para todos los tipos de gomas		Gasolina de Turbina de Avión: 94,80 a 104,00% Gasolina de Motor no Lavada: 94,80 a 108,00 % Gasolina de Motor lavada: 98,67 a 102,00%	
Incertidumbre	GOMA	INCERTIDUMBRE EXPANDIDA U,%	NIVEL	INCERTIDUMBRE CALCULADA EXPANDIDA U,%
	EXISTENTE	75	BAJO	69,7344
		30	MEDIO	23,3257
		30	ALTO	13,7776
	NO LAVADA	50	BAJO	46,9150
		30	MEDIO	13,9249
		25	ALTO	7,0962
	LAVADA	70	BAJO	64,5304
		50	ALTO	29,2816
Intervalo de Trabajo	Gasolina de Turbina de Avión: 1 – 11 mg/ 100 ml Gasolina de Motor no Lavada: 1 – 10 mg/ 100 ml Gasolina de Motor lavada: 1 – 6 mg/ 100 ml		Gasolina de Turbina de Avión: 1,0 a 10,8 mg/100ml Gasolina de Motor no Lavada: 1,0 a 8.1 mg/100 ml Gasolina de Motor lavada: 1,0 a 5,3 mg/100 ml	

5. RESULTADOS

5.1 Resultados de la experimentación

5.1.1 Poder Calórico

- **Material de Referencia: MR/AB/01/P**

Descripción: MATERIAL DE REFERENCIA PARA LA DETERMINACIÓN DE PODER CALÓRICO BRUTO

Unidades: MJ/kg

Tabla 27. Resultados estadísticos de Poder Calórico Bruto para MR/AB/01/P

ESTADÍSTICOS	
S_r^2	0,0003
S_L^2	0,0001
S_R^2	0,0004
S repetibilidad	0,0183
S reproducibilidad	0,0212
%CVr	0,0694
%CVR	0,0802
%Recuperación	99.8721
U, MJ/kg (k=2)	0,0959
%U, (k=2)	0,3631

- **Material de Referencia: MRI/B/02/P**

Descripción: MATERIAL DE REFERENCIA INTERNO PARA LA DETERMINACIÓN DE PODER CALÓRICO BRUTO

Unidades: MJ/kg

Tabla 28. Resultados estadísticos de Poder Calórico Bruto para MRI/B/02/P

ESTADÍSTICOS	
Sr^2	0,0036
S_L^2	0,0009
SR^2	0,0045
S repetibilidad	0,0603
S reproducibilidad	0,0674
%CVr	0,1420
%CVR	0,1587
%Recuperación	-
U, MJ/kg (k=2)	0,2052
%U, (k=2)	0,4834

• **Material de Referencia: MRI/D2/02/P**

Descripción: MATERIAL DE REFERENCIA INTERNO PARA LA DETERMINACIÓN DE PODER CALÓRICO BRUTO

Unidades: MJ/kg

Tabla 29. Resultados estadísticos de Poder Calórico Bruto para MRI/D/02/P

ESTADÍSTICOS	
Sr^2	0,0026
S_L^2	0,0004
SR^2	0,0030
S repetibilidad	0,0515
S reproducibilidad	0,0548
%CVr	0,1124
%CVR	0,1197
%Recuperación	-
U, MJ/kg (k=2)	0,8177
%U, (k=2)	1,7871

• **Material de Referencia: MR/TMP/01/P**

Descripción: MATERIAL DE REFERENCIA PARA LA DETERMINACIÓN DE PODER CALÓRICO BRUTO

Unidades: MJ/kg

Tabla 30. Resultados estadísticos de Poder Calórico Bruto para MR/TMP/01/P

ESTADISTICOS	
Sr^2	0,0263
S_L^2	0,0095
SR^2	0,0358
S repetibilidad	0,1621
S reproducibilidad	0,1891
%CVr	0,3412
%CVR	0,3981
%Recuperación	-
U, MJ/kg (k=2)	1,5302
%U, (k=2)	3,2210

5.1.2. Viscosidad Saybolt Universal

- **Material de Referencia:** MRI/GL/01/P A 62°C

Descripción: MATERIAL DE REFERENCIA PARA LA DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD SAYBOLT UNIVERSAL

Unidades: SSU

Tabla 31. Resultados estadísticos de Viscosidad Saybolt Universal para MRI/GL/01/P a 62°C

ESTADISTICOS	
Sr^2	0,0396
S_L^2	0,0112
SR^2	0,0508
S repetibilidad	0,1990
S reproducibilidad	0,2254
%CVr	0,4195
%CVR	0,4752
%Recuperación	99,3074
U, KPa (k=2)	2,4731
%U, (k=2)	5,2140

• **Material de Referencia: MRI/GL/01/P A 25°C**

Descripción: MATERIAL DE REFERENCIA PARA LA DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD SAYBOLT UNIVERSAL

Unidades: SSU

Tabla 32 Resultados estadísticos de Viscosidad Saybolt Universal para MRI/GL/01/P a 25°C

ESTADISTICOS	
S_r^2	0,0362
S_L^2	0,0018
SR^2	0,0380
S repetibilidad	0,1903
S reproducibilidad	0,1950
%CVr	0,1649
%CVR	0,1690
%Recuperación	-
U, SSU (k=2)	31,2698
%U, (k=2)	27,1025

• **Material de Referencia: MRI/GL/01/P A 50°C**

Descripción: MATERIAL DE REFERENCIA INTERNO PARA LA DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD SAYBOLT UNIVERSAL Y FUROL

Unidades: SSU

Tabla 33. Resultados estadísticos de Viscosidad Saybolt Universal para MRI/GL/01/P a 50°C

ESTADISTICOS	
S_r^2	2,4586
S_L^2	0,0000
SR^2	2,4586
S repetibilidad	1,5680
S reproducibilidad	1,5680
%CVr	0,8065
%CVR	0,8065
%Recuperación	99,3074
U, SSU (k=2)	11,7615
%U, (k=2)	6,0494

5.1.3 Viscosidad Saybolt Furol.

- **Material de Referencia:** MRI/GP/01/P A 37.8°C

Descripción: MATERIAL DE REFERENCIA INTERNO PARA LA DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD SAYBOLT UNIVERSAL Y FUROL

Unidades: SSF

Tabla 34. Resultados estadísticos de Viscosidad Saybolt Furol para MRI/GP/01/P a 37.8°C

ESTADÍSTICOS	
S_r^2	0,0262
S_L^2	0,0405
S_R^2	0,0667
S repetibilidad	0,1618
S reproducibilidad	0,2582
%CVr	0,4291
%CVR	0,6849
%Recuperación	106,1533
U, SSF (k=2)	5,6470
%U, (k=2)	14,9765

- **Material de Referencia:** MRI/B/02/P A 50°C

Descripción: MATERIAL DE REFERENCIA INTERNO PARA LA DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD SAYBOLT UNIVERSAL Y FUROL

Unidades: SSF

Tabla 35. Resultados estadísticos de Viscosidad Saybolt Furol para MRI/B/02/P a 50°C

ESTADÍSTICOS	
S_r^2	6,3914
S_L^2	1,6171
S_R^2	8,0085
S repetibilidad	2,5281
S reproducibilidad	2,8299
%CVr	0,9104
%CVR	1,0191
%Recuperación	97,1659
U, SSF (k=2)	28,8855
%U, (k=2)	10,4020

5.1.4 Contenido de Gomas Existentes.

- **Material de Referencia: MRI/EJA1/01/P**

Descripción: MATERIAL DE REFERENCIA INTERNO PARA LA DETERMINACIÓN DE CONTENIDO DE GOMAS EXISTENTES

Unidades: mg/100ml

Tabla 36. Resultados estadísticos del Contenido de Gomas Existentes para MRI/EJA1/01/P

ESTADISTICOS	
Sr^2	0,1034
S_L^2	0,0207
SR^2	0,1240
S repetibilidad	0,3215
S reproducibilidad	0,3522
%CVr	30,9138
%CVR	33,8644
%Recuperación	104,00
U, mg/100ml (k=2)	0,7252
%U, (k=2)	69,7344

- **Material de Referencia: MRI/EJA5/01/P**

Descripción: MATERIAL DE REFERENCIA INTERNO PARA LA DETERMINACIÓN DE CONTENIDO DE GOMAS EXISTENTES

Unidades: mg/100ml

Tabla 37. Resultados estadísticos del Contenido de Gomas Existentes para MRI/EJA5/01/P

ESTADISTICOS	
Sr^2	0,3327
S_L^2	0,0000
SR^2	0,3327
S repetibilidad	0,5768
S reproducibilidad	0,5768
%CVr	11,5670
%CVR	11,5670
%Recuperación	99,73
U, mg/100ml (k=2)	1,1632
%U, (k=2)	23,3257

• **Material de Referencia: MRI/EJA10/01/P**

Descripción: MATERIAL DE REFERENCIA INTERNO PARA LA DETERMINACIÓN DE CONTENIDO DE GOMAS EXISTENTES

Unidades: mg/100ml

Tabla 38. Resultados estadísticos del Contenido de Gomas Existentes para MRI/EJA10/01/P

ESTADÍSTICOS	
Sr^2	0,2875
S_L^2	0,1224
SR^2	0,4099
S repetibilidad	0,5362
S reproducibilidad	0,6402
%CVr	5,6559
%CVR	6,7536
%Recuperación	94,80
U, mg/100ml (k=2)	1,3061
%U, (k=2)	13,7776

5.1.5 Contenido de Gomas No Lavadas.

• **Material de Referencia: MRI/EGA1/01/P**

Descripción: MATERIAL DE REFERENCIA INTERNO PARA LA DETERMINACIÓN DE CONTENIDO DE GOMAS NO LAVADAS

Unidades: mg/100ml

Tabla 39. Resultados estadísticos del Contenido de Gomas Existentes para MRI/EGA1/01/P

ESTADÍSTICOS	
Sr^2	0,0549
S_L^2	0,0090
SR^2	0,0640
S repetibilidad	0,2343
S reproducibilidad	0,2529
%CVr	21,6976
%CVR	23,4164
%Recuperación	108,00
U, mg/100ml (k=2)	0,5067
%U, (k=2)	46,9150

• **Material de Referencia: MRI/EGA4/01/P**

Descripción: MATERIAL DE REFERENCIA INTERNO PARA LA DETERMINACIÓN DE CONTENIDO DE GOMAS NO LAVADAS Y LAVADAS

Unidades: mg/100ml

Tabla 40. Resultados estadísticos del Contenido de Gomas Existentes para MRI/EGA4/01/P

ESTADÍSTICOS	
S_r^2	0,0614
S_L^2	0,0000
S_R^2	0,0614
S repetibilidad	0,2477
S reproducibilidad	0,2477
%CV _r	5,9936
%CVR	5,9936
%Recuperación	103,33
U, mg/100ml (k=2)	0,5756
%U, (k=2)	13,9249

• **Material de Referencia: MRI/EGA8/01/P**

Descripción: MATERIAL DE REFERENCIA INTERNO PARA LA DETERMINACIÓN DE CONTENIDO DE GOMAS NO LAVADAS

Unidades: mg/100ml

Tabla 41. Resultados estadísticos del Contenido de Gomas Existentes para MRI/EGA8/01/P

ESTADÍSTICOS	
S_r^2	0,7526
S_L^2	0,0000
S_R^2	0,7526
S repetibilidad	0,8675
S reproducibilidad	0,8675
%CV _r	11,4351
%CVR	11,4351
%Recuperación	94,83
U, mg/100ml (k=2)	0,5384
%U, (k=2)	7,0962

5.1.6 Contenido de Gomas Lavadas.

- **Material de Referencia: MRI/EGA4/01/P**

Descripción: MATERIAL DE REFERENCIA INTERNO PARA LA DETERMINACIÓN DE CONTENIDO DE GOMAS NO LAVADAS Y LAVADAS

Unidades: mg/100ml

Tabla 42. Resultados estadísticos del Contenido de Gomas Existentes para MRI/EGA4/01/P

ESTADISTICOS	
Sr^2	0,1001
S_L^2	0,0000
SR^2	0,1001
S repetibilidad	0,3164
S reproducibilidad	0,3164
%CVr	32,0717
%CVR	32,0717
%Recuperación	98,67
U, mg/100ml (k=2)	0,6367
%U, (k=2)	64,5304

- **Material de Referencia: MRI/EGA4L/01/P**

Descripción: MATERIAL DE REFERENCIA INTERNO PARA LA DETERMINACIÓN DE CONTENIDO DE GOMAS LAVADAS

Unidades: mg/100ml

Tabla 43. Resultados estadísticos del Contenido de Gomas Existentes para MRI/EGA4L/01/P

ESTADISTICOS	
Sr^2	0,2939
S_L^2	0,0598
SR^2	0,3537
S repetibilidad	0,5422
S reproducibilidad	0,5947
%CVr	13,2884
%CVR	14,5767
%Recuperación	102,00
U, mg/100ml (k=2)	1,1947
%U, (k=2)	29,2816

Tabla 44. Veracidad para los aceites normalizados S60 y S600 (Material de Referencia Certificado)

Aceite Normalizado	Segundos Saybolt	% Recuperación
S60	279	101,89
S600	148	99,86

5.2 Resultados de la intercomparación

5.2.1 Poder Calórico. Los Resultados de Intercomparación de este Parámetro no fueron reportados por los Laboratorios participantes de la Ronda de Intercomparación por lo que se ha calculado el porcentaje de Recuperación solo del nivel bajo, es decir para Acido Benzoico, del cual se conoce el poder calórico bruto encontrándose que este valor se encuentra dentro del Objetivo de Validación para %Recuperación. Las contribuciones de Incertidumbre dadas por el material de referencia interno no se han incluido en el cálculo de incertidumbre.

5.2.2 Viscosidad Saybolt.

Tabla 45. Resultados de la intercomparación de Viscosidad Saybolt Furol

Muestra	Promedio	Desviación Estándar	Numero de laboratorios
MRI/B/02/P a 37,8°C	784,83	33,85	9
MRI/B/02/P a 50 °C	285,79	23,57	9
MRI/GP/01/P a 37,8 °C	35,52	3,30	6

Tabla 46. Resultados de la intercomparación de Viscosidad Saybolt Universal

Muestra	Promedio	Desviación Estándar	Numero de laboratorios
MRI/GP/01/P a 50°C	195,78	9,39	6
MRI/GL/01/P a 25 °C	92,35	19,26	9
MRI/GL/01/P a 62 °C	47,71	2,49	9

5.3 Declaración de los métodos Validados

- **Poder Calórico:** Ver anexo A
- **Viscosidad Saybolt:** Ver anexo B
- **Contenido de Gomas:** Ver anexo C

6. DISCUSIÓN

- La quema de combustibles volátiles no se realizó completamente, ya que para su determinación se ha utilizado cápsulas de gelatina que han dejado un residuo después de la combustión, teniendo con ello que la repetibilidad no esté bajo el criterio de la norma, por lo que se ha calculado con los datos obtenidos la desviación población de repetibilidad y se ha establecido este valor como criterio. de Control de Calidad, ya que no se ha dispuesto de Isooctano con Poder Calórico Certificado para determinar el Equivalente Energético del sistema que es el material que garantiza la repetibilidad que establece la norma ,o permite determinar un nuevo Equivalente Energético para Combustibles Volátiles.
- La determinación de Viscosidad Saybolt con gasóleo pesado presentó discontinuidad en el flujo por lo que en la puesta a punto experimental se ha analizado la causa que ha originado este problema, y se ha encontrado que la limpieza del tubo de carga, del orificio, de la llave del orificio deben estar completamente limpios para no tener este inconveniente, y en el momento de realizar el ensayo no exponer al flujo a ningún tipo de corriente de aire, ya que podrían enfriar el gasóleo y ocasionar que se solidifique en algún punto de la salida del flujo ocasionando cortes en éste al ir reduciéndose la carga efectiva.
- Dado que no se ha encontrado Material de Referencia para la cuantificación del Contenido de Gomas, se ha simulado y preparado un Material de Referencia Interno que deje un residuo después de la evaporación a las condiciones de ensayo, y también que presente parcial solubilidad en n-heptano, para ello se ha preparado mezclas de Gasolina de Motor – Asfalto y Jet Fuel – Asfalto a diferentes concentraciones estableciendo un intervalo de trabajo donde el valor del Contenido de Gomas para muestras más comúnmente analizadas pudiera encontrarse, limitado por el alcance de la Norma ASTM D-381 y que hace referencia a Gasolinas de Motor, Gasolinas de Turbina de Avión y cualquier destilado volátil. Con las mezclas preparadas se ha determinado las Gomas Lavadas, No lavadas y Existentes utilizando el procedimiento interno PNE/DPEC/P/ASTM D-381

7. CONCLUSIONES

7.1 Poder Calórico

- El Método de ensayo de Poder Calórico cumple con los objetivos de validación por lo que el método de ensayo queda validado, ya que se ha demostrado con evidencias objetivas que se cumplen los requisitos para un uso particular específico.
- El Control de Calidad se realizará mensualmente con el material de referencia por duplicado y encontrándose que en condiciones de repetibilidad no debe exceder en más de 0.13 MJ/kg para combustibles no volátiles y en más de 0.17 MJ/kg para combustibles volátiles y un % Recuperación entre 90 y 110 %.
- El intervalo de validación del Método de Poder Calórico Superior es de 26,358 a 49,036 MJ/kg alcanzando a cubrir los valores de Poder Calórico Superior de las muestras que tienen mayor demanda en el laboratorio, estos límites incluyen las incertidumbres expandidas, para el extremo inferior disminuida en una cantidad igual a la incertidumbre expandida en ese nivel, mientras que el extremo superior adicionado la incertidumbre expandida del nivel superior.

7.2 Viscosidad Saybolt

- El Método de ensayo de Viscosidad Saybolt cumple con los objetivos de validación por lo que el método de ensayo queda validado, ya que se ha demostrado con evidencias objetivas que se cumplen los requisitos para un uso particular específico.
- El Control de Calidad se realizará mensualmente con el material de referencia por duplicado y encontrándose que en condiciones de repetibilidad debe cumplir que la diferencia entre dos valores no debe exceder en más del 1%, con % Recuperación entre 90 y 110 %.
- El intervalo de validación del Método de Viscosidad Saybolt es de entre 45,2 a 208 SSU para Viscosidad Saybolt Universal y 30,2 – 316 SSF para Viscosidad Saybolt Furol alcanzando a cubrir los valores de Viscosidad Saybolt de las muestras que tienen mayor demanda en el laboratorio, estos límites incluyen las incertidumbres expandidas, para el extremo inferior

disminuida en una cantidad igual a la incertidumbre expandida en ese nivel, mientras que el extremo superior adicionado la incertidumbre expandida del nivel superior.

7.3 Contenido de Gomas

- El Método de ensayo de Contenido de Gomas cumple con los objetivos de validación por lo que el método de ensayo queda validado, ya que se ha demostrado con evidencias objetivas que se cumplen los requisitos para un uso particular específico.
- El Control de Calidad se realizará mensualmente con el material de referencia por duplicado y encontrándose que la diferencia entre dos valores en condiciones de repetibilidad no debe exceder en más de 0.8, 1.8 y 3.1 mg/100 ml para nivel bajo, medio y alto, respectivamente, para Contenido de Gomas Existentes de Combustibles de Avión; para Contenido de Gomas No lavadas la repetibilidad de dos valores no debe exceder de 1.0, 1.7 y 2.3 mg/100 ml para nivel bajo, medio y alto respectivamente. Para Contenido de Gomas Lavadas no debe exceder dos valores de ensayo en condiciones de repetibilidad de 1.3 y 2.0 mg/100 ml para nivel bajo y alto respectivamente con % Recuperación entre 90 y 110 %.
- El intervalo de validación del Método de Contenido de Gomas es de entre 1,0 a 10,8 mg/100ml para Contenido de Gomas Existentes, 1,0 a 5,3 mg/100 ml para Contenido de Gomas Lavadas y 1,0 a 8,1 mg/100ml para contenido de Gomas No lavadas alcanzando a cubrir los valores de Contenido de Gomas de las muestras que tienen mayor demanda en el laboratorio, estos límites incluyen las incertidumbres expandidas, para el extremo inferior disminuida en una cantidad igual a la incertidumbre expandida en ese nivel, mientras que el extremo superior adicionado la incertidumbre expandida del nivel superior.

8. RECOMENDACIONES

- Para cumplir el criterio de repetibilidad en combustibles volátiles puede adquirirse isooctano con el valor de Poder Calórico Superior y determinar la capacidad calórica del sistema para trabajar con combustibles volátiles.
- Puede validarse Poder Calórico neto a partir de los informes de Poder Calórico Total que se encuentran en la memoria del Equipo adquiriendo un equipo para cuantificación de hidrógeno y editando los informes disponibles.
- Actualizar la documentación de la validación para analizar como los parámetros de validación cambian con los cambios de las incertidumbres de los instrumentos de medida.
- Adquirir un flujómetro calibrado para medir flujos de aire para verificar el flujómetro sin escala utilizado para la determinación de contenido de Gomas y confirmar los requisitos exigidos por la norma, ya que este podría alterarse con el uso prolongado como también los diámetros de las tuberías internas por las que se transporta el aire y el vapor.
- Realizar la calibración de cada instrumento de medida utilizado en todos los ensayos para garantizar que todas las fuentes de incertidumbre están dentro de los límites máximos permisibles para cada tipo de instrumento de medida.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Poder calórico [*en línea*]. [Fecha de consulta: 19 de Enero de 2012]. Disponible en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Poder_calor%C3%ADfico>.

[2] Determinación del poder calórico por medio de la bomba calorimétrica [*en línea*]. [fecha de consulta: 19 de enero de 2012]. Disponible en: http://html.rincondelvago.com/termodinamica_7.html

[3] Viscosidad [*en línea*]. [Fecha de consulta: 19 de Enero de 2012]. Disponible en: <<http://es.wikipedia.org/wiki/Viscosidad>>

[4] MOTT, Robert. “Mecánica de Fluidos Aplicada”. Editorial Pearson. Cuarta Edición. Estados Unidos. Dayton 1996. pp. 35, 267

[5] ALDERETES, Carlos, BERTOLLLO, Nora. “Cálculo del Tiempo de descarga de Tanques y Recipientes”. s/e. Argentina. 2004

[6] WAUQUIER, J.P “El Refino del Petróleo”. Editorial Technip. Edición Tercera. París. Francia. 1994. p. 240

[7] Evaporación [*en línea*]. [Fecha de consulta: 19 de Enero de 2012]. Disponible en: <<http://es.wikipedia.org/wiki/Evaporación>>.

[8] Petróleo [*en línea*]. [Fecha de consulta: 19 de Enero de 2012]. Disponible en: <<http://es.wikipedia.org/wiki/Petróleo>>.

[9] Producción del Petróleo en Ecuador [*en línea*]. [fecha de consulta: 19 de Enero de 2012]. Disponible en: <http://html.rincondelvago.com/produccion-de-petroleo-en-ecuador.html>

[10] Norma ISO/IEC 17025. *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración*. Segunda edición. 2005. p.14

[11] Laboratorio del Departamento de Petróleos, Energía y Contaminación. Validación de métodos. pp.1,2

[12] Directriz para Validación de métodos de ensayos *[en línea]*. Uruguay.2010 [Fecha de consulta: 19 de enero de 2012].Disponible en www.organismouruguayodeacreditacion.org. pp.7,10,16

[13] Cálculo de Incertidumbre *[en línea]*. [fecha de consulta: 29 de Enero de 2012]. Disponible en:http://www.ing.unrc.edu.ar/materias/mediciones/archivos/teoricos/calculo_de_incertidumbre-2007.pdf

[14] IBID (13), pp. 17,18

[15] IBID (12), pp. 17,18

BIBLIOGRAFÍA

- ALDERETES, Carlos, BERTOLLLO, Nora. “Cálculo del Tiempo de descarga de Tanques y Recipientes”. s/e. Argentina. 2004
- Cálculo de Incertidumbre *[en línea]*. [Fecha de consulta: 29 de Enero de 2012]. Disponible en:http://www.ing.unrc.edu.ar/materias/mediciones/archivos/teoricos/calculo_de_incertidumbre-2007.pdf
- LABORATORIO DEL DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN. Validación de métodos.
- MOTT, Robert. “Mecánica de Fluidos Aplicada”. Editorial Pearson. Cuarta Edición. Estados Unidos. Dayton 1996. pp: 35, 267
- Norma COVENIN 974. Gasolina y Combustibles de Aviación-Determinación de la Goma Existente. 1998.
- Norma INEN 1981. Productos Derivados del Petróleo-Determinación de la Viscosidad Saybolt. 1993.
- Norma INEN – 930. Petróleo crudo y sus derivados, muestreo. Segunda edición. 1982.
- Norma INEN 933. Gasolina-Determinación del Contenido de Gomas. 1982.
- Norma ISO/IEC 17025. *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración*. Segunda edición. 2005
- Norma ISO 4259. *Productos Petrolíferos-Determinación y aplicación de los datos de Precisión en relación a los métodos de ensayo*. 2006.
- Norma ISO 6246. *Productos Petrolíferos- Contenido de Gomas de los destilados ligeros y medios- Métodos de evaporación al chorro*. 1999.

- ORGANISMO URUGUAYO DE ACREDITACIÓN. Directriz para Validación de métodos de ensayos *[en línea]*. Uruguay.2010 [Fecha de consulta: 19 de enero de 2012]. Disponible en www.organismouruguayodeacreditacion.org.
- RINCON DEL VAGO. Determinación del poder calórico por medio de la bomba calorimétrica *[en línea]*. [Fecha de consulta: 19 de enero de 2012]. Disponible en: http://html.rincondelvago.com/termodinamica_7.html.
- RINCON DEL VAGO. Producción del Petróleo en Ecuador *[en línea]*. [Fecha de consulta: 19 de Enero de 2012]. Disponible en: <http://html.rincondelvago.com/produccion-de-petroleo-en-ecuador.html>
- WAUQUIER, J.P “El Refino del Petróleo”. Editorial Technip. Edición Tercera. París. Francia. 1994.
- WIKIPEDIA. Evaporación *[en línea]*. [Fecha de consulta: 19 de Enero de 2012]. Disponible en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Evaporación>.
- WIKIPEDIA. Poder calórico *[en línea]*. [Fecha de consulta: 19 de Enero de 2012]. Disponible en: http://es.wikipedia.org/wiki/Poder_calor%C3%ADfico.
- WIKIPEDIA. Petróleo *[en línea]*. [Fecha de consulta: 19 de Enero de 2012]. Disponible en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Petr%C3%B3leo>.
- WIKIPEDIA. Viscosidad *[en línea]*. [Fecha de consulta: 19 de Enero de 2012]. Disponible en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Viscosidad>.

ANEXOS

ANEXO A.DECLARACIÓN DE MÉTODO VALIDADO DE PODER CALÓRICO

	DECLARACIÓN DE MÉTODO VALIDADO	Validación (PNE/DPEC/P/MI02 Ref. ASTM D-240)
DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN. DPEC		

Método analítico: (Se Adjunta)

CUANTITATIVO <input checked="" type="checkbox"/> CUALITATIVO <input type="checkbox"/> DE IDENTIFICACIÓN <input type="checkbox"/>	Analito: Poder Calórico Bruto Unidades: MJ/kg Matriz: Petróleo y Derivados de Petróleo
--	---

FUNCIÓN DE RESPUESTA	INSTRUMENTAL	DEL MÉTODO
NO APLICA	NO APLICA	NO APLICA

PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE						
Nivel de Concentración	Repetibilidad		Reproducibilidad		Veracidad	U expandida
	S _r	%CV _r	S _R	%CV _R	% Recuperación	%U (k=2)
26,454	0,0183	0,0694	0,0212	0,0802	99,8721	0,3631
42,440	0,0603	0,3754	0,0603	0,3754	-	0,4834
45,754	0,0515	0,1124	0,0515	0,1124	-	1,7871
47,506 (Volátil)	0,1621	0,3412	0,1891	0,3981	-	3,2210
Global	0,0603	0,3754	0,0603	0,3754	99,8721	NO APLICA
	0,1621 (Volátil)	0,3412 (Volátil)	0,1891 (Volátil)	0,3981 (Volátil)	-	

LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)	NO APLICA
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)	NO APLICA

SELECTIVIDAD / ESPECIFICIDAD	
INTERFERENCIAS CONOCIDAS: <ul style="list-style-type: none"> • Grasa • Remanente de muestras determinadas en el equipo 	
TIPO DE INTERFERENCIA: No Aplica CORRECCIÓN: No Aplica	

INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 26,358 – 49,036 MJ/kg

CRITERIOS DE ACEPTACIÓN/ RECHAZO:

VERACIDAD: $90 < \%R < 110$

El porcentaje de recuperación obtenido es 99,87 %. No se determinó el %Recuperación a todos los niveles de concentración, debido a que las muestras utilizadas en la validación fueron reales y ningún laboratorio participante en la Ronda de Intercomparación reportó esos valores. Por tanto, no se calculó el valor asignado.

INCERTIDUMBRE: $\leq 10\%$ (k=2)

Las siguientes incertidumbres fueron obtenidas con un Nivel de Confianza k = 2:

La incertidumbre obtenida es del 0,3631 % para el Nivel de Concentración = 26,420 MJ/kg

La incertidumbre obtenida es del 0,4834 % para el Nivel de Concentración = 42,440 MJ/kg

La incertidumbre obtenida es del 1,7871 % para el Nivel de Concentración = 45,754 MJ/kg

La incertidumbre obtenida es del 3,2210 % para el Nivel de Concentración = 47,506 MJ/kg

Por tanto, los valores a reportarse son:

Rango: 26,321 a 49,038 MJ/kg $\rightarrow U = 2,000$ MJ/kg

PRECISIÓN:

Repetibilidad:

- Combustibles no volátiles: $\leq 0,130$ MJ/kg

La repetibilidad obtenida es 0,0603 MJ/kg

- Combustibles volátiles: $\leq 0,170$ MJ/kg

La repetibilidad obtenida es 0,1621 MJ/kg

Reproducibilidad: $\leq 0,40$ MJ/kg

La reproducibilidad obtenida es 0,1891 MJ/kg para combustibles volátiles y no volátiles.

Nota: Para obtener todos los valores calculados, se aplicó los criterios establecidos en el Procedimiento Normalizado de Ensayo PNE-DPEC-P-MI02 Ref. ASTM D-240.

CONCLUSIÓN: Al cumplirse todos los parámetros de desempeño, la Validación queda aceptada.


EL DIRECTOR DE LABORATORIO

Fdo.:

Fecha: 07 de Septiembre de 2012

SE ADJUNTAN ____ HOJAS QUE COMPONEN EL REGISTRO DE VALIDACIÓN IDENTIFICADO EN EL ENCABEZAMIENTO

ANEXO B. DECLARACIÓN DEL METODO VALIDADO DE VISCOSIDAD SAYBOLT

	DECLARACIÓN DE MÉTODO VALIDADO	Validación (PNE/DPEC/P/MI01 Ref. ASTM D-88)
DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN. DPEC		

Método analítico: (Se Adjunta)

CUANTITATIVO <input checked="" type="checkbox"/> CUALITATIVO <input type="checkbox"/> DE IDENTIFICACIÓN <input type="checkbox"/>	Analito: Viscosidad Saybolt Universal Unidades: SSU Matriz: Productos Derivados del Petróleo
--	---

FUNCIÓN DE RESPUESTA	INSTRUMENTAL	DEL MÉTODO
NO APLICA	NO APLICA	NO APLICA

PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE						
Nivel de Concentración	Repetibilidad		Reproducibilidad		Veracidad	U expandida
	S _r	%CV _r	S _R	%CV _R	% Recuperación	%U (k=2)
47,71	0,1990	0,4195	0,2254	0,4752	99,4173	5,21
92,35	0,1903	0,1649	0,1950	0,1690	-	27,10
195,78	1,5680	0,8065	1,5680	0,8065	99,3074	6,05
279	-	-	-	-	99,86	-
Global	1,5680	0,8065	1,5680	0,8065	99,31 a 99,86	NO APLICA

LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)	NO APLICA
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)	NO APLICA

SELECTIVIDAD / ESPECIFICIDAD	
INTERFERENCIAS CONOCIDAS: <ul style="list-style-type: none"> • Remanente de muestras determinadas en el equipo • Exceso de Solvente de limpieza antes de cada determinación 	
TIPO DE INTERFERENCIA: No Aplica CORRECCIÓN: No Aplica	

INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 45,2 a 208 SSU
--

ANEXO B (Continuación)

CRITERIOS DE ACEPTACIÓN / RECHAZO:

VERACIDAD: $90 < \%R < 110$

El rango de % Recuperación obtenido es 99,31a 99,86 %.

INCERTIDUMBRE: $U \leq 30 \% (K=2)$

Las siguientes incertidumbres fueron obtenidas con un Nivel de Confianza $k = 2$:

La incertidumbre obtenida es del 5,21 % para el Nivel de Concentración = 47,71 SSU

La incertidumbre obtenida es del 27,10 % para el Nivel de Concentración = 92,35 SSU

La incertidumbre obtenida es del 6,05 % para el Nivel de Concentración = 195,78 SSU

Por tanto, los valores a reportarse son:

Rango: 47,7 a 84,0 SSU $\rightarrow U = 3,0$ SSU

Rango: 84,1 a 208 SSU $\rightarrow U = 25,0$ SSU

PRECISIÓN:

Repetibilidad: $\leq 1\%$

El Coeficiente de Variación máximo obtenido es 0,8065 %

Reproducibilidad: $\leq 2\%$

El Coeficiente de Variación máximo obtenido es 0,8065 %

Nota: Todos los valores de Viscosidad Saybolt Universal son corregidos.

Para obtener todos los valores calculados, se aplicó los criterios establecidos en el Procedimiento Normalizado de Ensayo PNE/DPEC/P/MI01 Ref. ASTM D-88.

CONCLUSIÓN: Al cumplirse todos los parámetros de desempeño, la Validación queda aceptada.

EL DIRECTOR DE LABORATORIO

Fdo.:

Fecha: 07 de Septiembre de 2012

SE ADJUNTAN ____ HOJAS QUE COMPONEN EL REGISTRO DE VALIDACIÓN IDENTIFICADO EN EL ENCABEZAMIENTO

ANEXO B (Continuación)

	DECLARACIÓN DE MÉTODO VALIDADO	Validación (PNE/DPEC/P/MI01 Ref. ASTM D-88)
DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN. DPEC		

Método analítico: (Se Adjunta)

CUANTITATIVO <input checked="" type="checkbox"/> CUALITATIVO <input type="checkbox"/> DE IDENTIFICACIÓN <input type="checkbox"/>	Analito: Viscosidad Saybolt Furol Unidades: SSF Matriz: Productos Derivados del Petróleo
--	---

FUNCIÓN DE RESPUESTA	INSTRUMENTAL	DEL MÉTODO
NO APLICA	NO APLICA	NO APLICA

PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE

Nivel de Concentración	Repetibilidad		Reproducibilidad		Veracidad	U expandida
	S_r	$\%CV_r$	S_R	$\%CV_R$	$\%$ Recuperación	$\%U$ ($k=2$)
35,52	0,1618	0,4291	0,2582	0,6849	106,15	14,98
285,79	2,5281	0,9104	2,8299	1,0191	97,17	10,40
148	-	-	-	-	101,89	-
Global	2,5281	0,9104	2,8299	1,0191	97,17 a 106,15	NO APLICA

LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)	NO APLICA
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)	NO APLICA

SELECTIVIDAD / ESPECIFICIDAD

INTERFERENCIAS CONOCIDAS:

- Remanente de muestras determinadas en el equipo
- Exceso de Solvente de limpieza antes de cada determinación

TIPO DE INTERFERENCIA: No Aplica

CORRECCIÓN: No Aplica

INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 30,2 – 316 SSF

ANEXO B (Continuación)

CRITERIOS DE ACEPTACIÓN / RECHAZO:

VERACIDAD: $90 < \%R < 110$

El rango de % Recuperación obtenido es 97,17a 106,15 %.

INCERTIDUMBRE: $U \leq 30 \% (K=2)$

Las siguientes incertidumbres fueron obtenidas con un Nivel de Confianza $k = 2$:

La incertidumbre obtenida es del 14,98 % para el Nivel de Concentración = 35,52 SSF

La incertidumbre obtenida es del 10,40 % para el Nivel de Concentración = 285,79 SSF

Por tanto, los valores a reportarse son:

Rango: 30,2 a 96,0 SSU $\rightarrow U = 6,0$ SSF

Rango: 96,1 a 316 SSU $\rightarrow U = 28,8$ SSF

PRECISIÓN:

Repetibilidad: $\leq 1\%$

El Coeficiente de Variación máximo obtenido es 0,9104 %

Reproducibilidad: $\leq 2\%$

El Coeficiente de Variación máximo obtenido es 1,0191 %

Nota: Todos los valores de Viscosidad Saybolt Furol son corregidos.

Para obtener todos los valores calculados, se aplicó los criterios establecidos en el Procedimiento Normalizado de Ensayo PNE/DPEC/P/MI01 Ref. ASTM D-88.

CONCLUSIÓN: Al cumplirse todos los parámetros de desempeño, la Validación queda aceptada.


EL DIRECTOR DE LABORATORIO

Fdo.:

Fecha: 07 de Septiembre de 2012

SE ADJUNTAN ____ HOJAS QUE COMPONEN EL REGISTRO DE VALIDACIÓN IDENTIFICADO EN EL ENCABEZAMIENTO

ANEXO C.DECLARACIÓN DEL METODO VALIDADO DE CONTENIDO DE GOMAS

	DECLARACIÓN DE MÉTODO VALIDADO	Validación (PNE/DPEC/P/ASTM D-381)
DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN. DPEC		

Método analítico: (Se Adjunta)

CUANTITATIVO <input checked="" type="checkbox"/> CUALITATIVO <input type="checkbox"/> DE IDENTIFICACIÓN <input type="checkbox"/>	Analito: Contenido de Goma Existente Unidades: mg/100 ml Matriz: Combustibles de Avión
--	---

FUNCIÓN DE RESPUESTA	INSTRUMENTAL	DEL MÉTODO
NO APLICA	NO APLICA	NO APLICA

PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE						
Nivel de Concentración	Repetibilidad		Reproducibilidad		Veracidad	U expandida
	S _r	%CV _r	S _R	%CV _R	% Recuperación	%U (k=2)
1,0	0,3215	30,9138	0,3522	33,8644	104,00	69,7344
5,0	0,5768	11,5670	0,5768	11,5670	99,73	23,3257
9,5	0,5362	5,6559	0,6402	6,7536	94,80	13,7776
Global	-	-	-	-	94,80 a 104,00	NO APLICA

LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)	NO APLICA
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)	NO APLICA

SELECTIVIDAD / ESPECIFICIDAD	
INTERFERENCIAS CONOCIDAS: <ul style="list-style-type: none"> • Agua • Detergente • Grasa 	
TIPO DE INTERFERENCIA: No Aplica CORRECCIÓN: No Aplica	

INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 1,0 a 10,8 mg/100ml

CRITERIOS DE ACEPTACIÓN / RECHAZO:

VERACIDAD: $90 < \%R < 110$

El %Recuperación obtenido está entre: 94,80 a 104,00%

INCERTIDUMBRE:

$\leq 75 \% (K=2)$ → Nivel Bajo

$\leq 30 \% (K=2)$ → Nivel Medio y Alto

Las siguientes incertidumbres fueron obtenidas con un Nivel de Confianza ($K = 2$):

La incertidumbre obtenida es del 69,7344% para el Nivel de Concentración = 1,0 mg/100ml

La incertidumbre obtenida es del 23,3257% para el Nivel de Concentración = 5,0 mg/100ml

La incertidumbre obtenida es del 13,7776% para el Nivel de Concentración = 9,5 mg/100ml

Por tanto, los valores a reportarse son:

Rango: 1,0 a 1,6 mg/100ml → $U = 0,7$ mg/100ml

Rango: 1,7 a 5,7 → $U = 1,2$ mg/100ml

Rango: 5,8 a 10,8 → $U = 1,7$ mg/100ml

PRECISIÓN:

Repetibilidad: 0,8, 1,8 y 3,1 mg/100mL para nivel bajo, medio y alto, respectivamente

La repetibilidad obtenida para nivel bajo es: 0,3215 mg/100ml

La repetibilidad obtenida para nivel medio es: 0,5768 mg/100ml

La repetibilidad obtenida para nivel alto es: 0,5362 mg/100ml

Reproducibilidad: 3,2, 4,3 y 5,7 mg/100mL para nivel bajo, medio y alto, respectivamente

La reproducibilidad obtenida para nivel bajo es: 0,3522 mg/100ml

La reproducibilidad obtenida para nivel medio es: 0,5768 mg/100ml

La reproducibilidad obtenida para nivel alto es: 0,6402 mg/100ml

Nota: Para obtener todos los valores calculados, se aplicó los criterios establecidos en el Procedimiento Normalizado de Ensayo PNE/DPEC/P/ASTM D-381.

CONCLUSIÓN: Al cumplirse todos los parámetros de desempeño, la Validación queda aceptada.


EL DIRECTOR DE LABORATORIO

Fdo.:

Fecha: 07 de Septiembre de 2012

SE ADJUNTAN ____ HOJAS QUE COMPONEN EL REGISTRO DE VALIDACIÓN IDENTIFICADO EN EL ENCABEZAMIENTO

ANEXO C (Continuación)

	DECLARACIÓN DE MÉTODO VALIDADO	Validación (PNE/DPEC/P/ASTM D-381)
DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN. DPEC		

Método analítico: (Se Adjunta)

CUANTITATIVO <input checked="" type="checkbox"/> CUALITATIVO <input type="checkbox"/> DE IDENTIFICACIÓN <input type="checkbox"/>	Analito: Contenido de Goma Lavada Unidades: mg/100 ml Matriz: Gasolinas de Motor
--	---

FUNCIÓN DE RESPUESTA	INSTRUMENTAL	DEL MÉTODO
NO APLICA	NO APLICA	NO APLICA

PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE

Nivel de Concentración	Repetibilidad		Reproducibilidad		Veracidad % Recuperación	U expandida %U (k=2)
	S _r	%CV _r	S _R	%CV _R		
1,0	0,3164	32,0717	0,3164	32,0717	98,67	64,5304
4,1	0,5422	13,2884	0,5947	14,5767	102,00	29,2816
Global	-	-	-	-	98,67 a 102,00	NO APLICA

LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)	NO APLICA
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)	NO APLICA

SELECTIVIDAD / ESPECIFICIDAD

INTERFERENCIAS CONOCIDAS:

- Agua
- Detergente
- Grasa

TIPO DE INTERFERENCIA: No Aplica

CORRECCIÓN: No Aplica

INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 1,0 a 5,3 mg/100 ml

ANEXO C (Continuación)

CRITERIOS DE ACEPTACIÓN / RECHAZO:

VERACIDAD: $90 < \%R < 110$

El %Recuperación obtenido está entre: 98,67 a 102,00%

INCERTIDUMBRE:

$\leq 70 \% (K=2) \rightarrow$ Nivel Bajo

$\leq 50 \% (K=2) \rightarrow$ Nivel Alto

Las siguientes incertidumbres fueron obtenidas con un Nivel de Confianza ($K = 2$):

La incertidumbre obtenida es del 64,5304% para el Nivel de Concentración = 1,0 mg/100ml

La incertidumbre obtenida es del 29,2816% para el Nivel de Concentración = 4,1 mg/100ml

Por tanto, los valores a reportarse son:

Rango: 1,0 a 2,4 mg/100ml $\rightarrow U = 0,7$ mg/100ml

Rango: 2,5 a 5,3 mg/100ml $\rightarrow U = 1,2$ mg/100ml

PRECISIÓN:

Repetibilidad: 1,3 y 2,0 mg/100mL para nivel bajo y alto, respectivamente

La repetibilidad obtenida para nivel bajo es: 0,3164 mg/100ml

La repetibilidad obtenida para nivel alto es: 0,5422 mg/100ml

Reproducibilidad: 2,5 y 3,8 mg/100mL para nivel bajo y alto, respectivamente

La reproducibilidad obtenida para nivel bajo es: 0,3164 mg/100ml

La reproducibilidad obtenida para nivel alto es: 0,5947 mg/100ml

Nota: Para obtener todos los valores calculados, se aplicó los criterios establecidos en el Procedimiento Normalizado de Ensayo PNE/DPEC/P/ASTM D-381.

CONCLUSIÓN: Al cumplirse todos los parámetros de desempeño, la Validación queda aceptada.


EL DIRECTOR DE LABORATORIO

Fdo.:

Fecha: 07 de Septiembre de 2012

SE ADJUNTAN ____ HOJAS QUE COMPONEN EL REGISTRO DE VALIDACIÓN IDENTIFICADO EN EL ENCABEZAMIENTO

ANEXO C (Continuación)

	DECLARACIÓN DE MÉTODO VALIDADO	Validación (PNE/DPEC/P/ASTM D-381)
DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN. DPEC		

Método analítico: (Se Adjunta)

CUANTITATIVO <input checked="" type="checkbox"/> CUALITATIVO <input type="checkbox"/> DE IDENTIFICACIÓN <input type="checkbox"/>	Analito: Contenido de Goma no Lavada Unidades: mg/100 ml Matriz: Gasolinas de Motor
--	--

FUNCIÓN DE RESPUESTA	INSTRUMENTAL	DEL MÉTODO
NO APLICA	NO APLICA	NO APLICA

PRECISIÓN, VERACIDAD, INCERTIDUMBRE

Nivel de Concentración	Repetibilidad		Reproducibilidad		Veracidad % Recuperación	U expandida %U (k=2)
	S _r	%CV _r	S _R	%CV _R		
1,1	0,2343	21,6976	0,2529	23,4164	108,00	46,9150
4,1	0,2477	5,9936	0,2477	5,9936	103,33	13,9249
7,6	0,8675	11,4351	0,8675	11,4351	94,83	7,0962
Global	-	-	-	-	94,83 a 108,00	NO APLICA

LÍMITE DE DETECCIÓN (L.D.)	NO APLICA
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (L.C.)	NO APLICA

SELECTIVIDAD / ESPECIFICIDAD

INTERFERENCIAS CONOCIDAS:

- Agua
- Detergente
- Grasa

TIPO DE INTERFERENCIA: No Aplica

CORRECCIÓN: No Aplica

INTERVALO DE TRABAJO VALIDADO: 1,0 a 8,1 mg/100ml

CRITERIOS DE ACEPTACIÓN / RECHAZO:

VERACIDAD: $90 < \%R < 110$

El %Recuperación obtenido está entre: 94,83 a 108,00%

INCERTIDUMBRE:

$\leq 50 \% (K=2) \rightarrow$ Nivel Bajo

$\leq 30 \% (K=2) \rightarrow$ Nivel Medio

$\leq 25 \% (K=2) \rightarrow$ Nivel Alto

Las siguientes incertidumbres fueron obtenidas con un Nivel de Confianza ($K = 2$):

La incertidumbre obtenida es del 46,9150% para el Nivel de Concentración = 1,0 mg/100ml

La incertidumbre obtenida es del 13,9249% para el Nivel de Concentración = 4,1 mg/100ml

La incertidumbre obtenida es del 7,0962% para el Nivel de Concentración = 7,6 mg/100ml

Por tanto, los valores a reportarse son:

Rango: 1,0 a 4,0 mg/100ml $\rightarrow U = 0,5$ mg/100ml

Rango: 4,1 a 8,1 mg/100ml $\rightarrow U = 0,7$ mg/100ml

PRECISIÓN:

Repetibilidad: 1,0, 1,9 y 2,5 mg/100mL para nivel bajo, medio y alto, respectivamente

La repetibilidad obtenida para nivel bajo es: 0,2343 mg/100ml

La repetibilidad obtenida para nivel medio es: 0,2477 mg/100ml

La repetibilidad obtenida para nivel alto es: 0,8675 mg/100ml

Reproducibilidad: 1,9, 3,7 y 4,8 mg/100mL para nivel bajo, medio y alto, respectivamente

La reproducibilidad obtenida para nivel bajo es: 0,2529 mg/100ml

La reproducibilidad obtenida para nivel medio es: 0,2477 mg/100ml

La reproducibilidad obtenida para nivel alto es: 0,8675 mg/100ml

Nota: Para obtener todos los valores calculados, se aplicó los criterios establecidos en el Procedimiento Normalizado de Ensayo PNE/DPEC/P/ASTM D-381.

CONCLUSIÓN: Al cumplirse todos los parámetros de desempeño, la Validación queda aceptada.

EL DIRECTOR DE LABORATORIO

Fdo.:

Fecha: 07 de Septiembre de 2012

SE ADJUNTAN ____ HOJAS QUE COMPONEN EL REGISTRO DE VALIDACIÓN IDENTIFICADO EN EL ENCABEZAMIENTO